N° d'ordre

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

Raymond DENNI
INGÉNIEUR - CHIMISTE E. N. S. C. S.
LICENCIÉ ÈS-SCIENCES

PREMIÈRE THÈSE

ÉTUDE DE GÉNÉRATEURS D'INDIUM 113 m

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 29 juin 1968 devant la Commission d'examen :

MM. J. BYE . . . . . Président
J. P. ADLOFF . . . . . Examinateur
J. P. SCHWING . . . . . Examinateur

N° d'ordre

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

Raymond DENNI
INGÉNIEUR - CHIMISTE E. N. S. C. S.
LICENCIÉ ÈS-SCIENCES

PREMIÈRE THÈSE

ÉTUDE DE GÉNÉRATEURS D'INDIUM 113 m

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 29 juin 1968 devant la Commission d'examen :

MM. J. BYE . . . . . Président
J. P. ADLOFF . . . . . Examinateur
J. P. SCHWING . . . . . Examinateur

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE STRASBOURG

Doyen : Professeur J.H. VIVIEN

Doyens Honoraires : A. KIRRMANN, P. LACROUTE, H.J. MARESQUELLE, G. MILLOT

Professeurs Honoraires : P. DE BEAUCHAMP, L. BOISSELET, H. CARTAN, G. CERF, C. CHABAUTY, A. CHRETIEN, J. DENY, Ch. EHRESMANN, M. FRECHET, Mle S. GILLET, A. HEE, R. HOCART, A. KIRRMANN, G. LEMEE, P. L'HERITIER, A. LICHNEROWICZ, L. NEEL, Ch. SADRON, E. TERROINE, R. THIRY, H. VILLAT, H. WEISS, Et. WOLFF, J. YVON.

Maître de Conférences Honoraire : R. WEIL

Professeurs :

H.J. MARESQUELLE.....	T.	Biologie végétale
A. ROUSSEL.....	T.	Calcul différentiel et intégral et théorie des fonctions
H. FORESTIER.....	T.	Chimie générale
J. ROTHE.....	T.	Physique du Globe
P. LACROUTE.....	T.	Astronomie
J.H. VIVIEN.....	T.	Zoologie et Embryologie expérimentale
A. MAILLARD.....	T.	Physicochimie du Pétrole
S. GORODETZKY.....	T.	Physique générale et Physique nucléaire
L. SACKMANN.....	T.	Mécanique des Fluides
J. BYE.....	T.	Chimie Physique
R. LOMBARD.....	T.	Chimie Organique
Mle M. PEREY.....	T.	Chimie Nucléaire
S. GOLDSZTAUB.....	T.	Minéralogie et Pétrographie
P. JOLY.....	T.	Biologie générale
H. BENOIT.....	T.	Physicochimie macromoléculaire
P. CUER.....	T.	Physique générale et physique corpusculaire
G. MILLOT.....	T.	Géologie et Paléontologie
R. LECOLAZET.....	T.T.P.	Physique du Globe
H. SAUCIER.....	T.T.P.	Minéralogie
R. ROUMER.....	T.	Chimie minérale
Mle A. GAGNIEU.....	T.T.P.	Botanique
S. NIKITINE.....	T.	Physique générale
F. STUTINSKY.....	T.	Physiologie générale
B. WURTZ.....	T.T.P.	Chimie biologique
J. BRENET.....	T.	Electrochimie
G. OURISSON.....	T.T.P.	Chimie
A. COCHE.....	T.T.P.	Physique nucléaire
R. CERF.....	T.	Physique générale
J. FRENKEL.....	T.T.P.	Mathématiques
P. TAGLANG.....	T.	Physique
J.P. LONGCHAMP.....	T.T.P.	Physique

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552704_0020

A. DELUZARCHE	T.T.P.	Chimie
J.B. DONNET	T.T.P.	Chimie Physique
R. ARMBRUSTER	T.T.P.	Physique
A. ROCHE	T.T.P.	Physique du Globe
L. HIRTH	T.	Microbiologie
A. SIGOT	P.S.C.	Zoologie
J. COGNE	T.T.P.	Géologie
A. FUCHS	T.	Mécanique rationnelle
A. GALLMANN	T.T.P.	Physique
P. MIALHE	T.T.P.	Physiologie animale
J.P. EBEL	T.	Chimie biologique
J. PARROD	T.T.P.	Chimie
R. WEY	T.T.P.	Chimie
Mme D. MAGNAC	T.T.P.	Physique
M. DAUNE	P.S.C.	Physique
J.P. ADLOFF	T.T.P.	Chimie nucléaire
D. BERNARD	T.T.P.	Méthodes mathématiques de la physique
M. ZISMAN	T.T.P.	Mathématiques
E. DANIEL	T.	Physique expérimentale
P. CHEVALLIER	T.	Physique
J. GREMILLARD	T.T.P.	Mécanique des Fluides
P. CARTIER	T.	Mathématiques
G. REEB	T.	Topologie
F. NORGUET	T.	Analyse supérieure
R. CHAUVIN	T.	Psychophysiologie
J. WUCHER	P.S.C.	Physique
Mme M. BRINI	P.S.C.	Chimie
G. PERNY	P.S.C.	Physique
R. BARO	P.S.C.	Physique
H. DURANTON	P.S.C.	Botanique
R. WEISS	T.T.P.	Chimie
P. FEDERLIN	T.T.P.	Chimie
J. LERAY	P.S.C.	Physique
J.P. SCHWING	P.S.C.	Chimie
M. SIESKIND	P.S.C.	Physique
G. MONSONEGO	T.	Physique théorique
P. GABRIEL	T.T.P.	Mathématiques
C. WIPPLER	T.	Physicochimie des Hauts Polymères industriels
P.A. MEYER	T.T.P.	Mathématiques
G. WEILL	P.S.C.	Physique
J.M. BLOCH	T.	Chimie
A. CLAUSS	P.S.C.	Chimie
E. FOLLENIUS	P.S.C.	Zoologie
J. LUCAS	P.S.C.	Géologie
G. GLAESER	T.	Mathématiques
J.J. THIEBOLD	P.S.C.	Biologie animale
J.H. WEIL	P.S.C.	Chimie biologique
D. FOATA	P.S.C.	Mathématiques

Professeurs Associés :

S.R. DE GROOT.....	Physique
R. MARCHESSAULT.....	Physicochimie macromoléculaire
G. LUMER.....	Mathématiques
R. MORIARTY.....	Chimie organique
J. AUSLANDER.....	Physique corpusculaire

Maîtres de Conférences :

H. DANAN.....	Physique
Mme WINTER Ch.	Physique
J.P. EBERHART.....	Minéralogie
Mme D. CAGNIANT.....	Chimie
X. FERNIQUE.....	Mathématiques
J. STREITH.....	Chimie
F. GAUTIER.....	Physique propédeutique
G. SUTTER.....	Physique électronique
J.L. VERDIER.....	Mathématiques
J.M. LEHN.....	Chimie
Cl. ROBERT.....	Physique
Fr. LACROUTE.....	Biologie végétale
M. GOUNOT.....	Botanique
J. PRADINES.....	Mathématiques
A. GIRARDIE.....	Biologie animale
F. BECKER.....	Physique mathématique
J. DEHAND.....	Chimie minérale
Cl. GODBILLON.....	Mathématiques
M. KAROUBI.....	Mathématiques
A. MIGNOT.....	Mathématiques appliquées

Maître de conférence Associé :

V. AVANISSIAN.....	Mathématiques

Secrétaire : G. SAINT-PE

A mes parents

En témoignage de mon affection

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Nucléaire du Centre de Recherches Nucléaires de Strasbourg, sous la direction de Monsieur le Professeur J.P. ADLOFF.

Je prie Monsieur J.P. ADLOFF de bien vouloir trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour l'intérêt qu'il a porté à ces recherches.

Je tiens à exprimer ma gratitude

au Commissariat à l'Energie Atomique, pour l'attribution d'une bourse de recherches.

à Monsieur le Professeur J. BYE, d'avoir accepté de présider le Jury chargé d'examiner ce travail.

à Monsieur le Professeur J.P. SCHWING qui a bien voulu faire partie du Jury.

à Madame R. DREYER, pour son aide précieuse, et à toutes les personnes qui ont collaboré à ce travail.

P L A N

Page

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I : GENERALITES 6

1. Etat chimique de ^{113m}In issu de la désintégration de ^{113}Sn 6

2. Mulsion de ^{113m}In 11

3. Détermination des coefficients de partage de l'étain et de l'indium 17

CHAPITRE II : COMPLEXES ANIONIQUES DE L'INDIUM SEPARATION DE ^{113m}In AVEC LA RESINE ANIONIQUE DOWEX - 1 20

A. Electrophorèse sur papier de l'indium

- Partie expérimentale 21
- Résultats
  1. Electrophorèse à basse tension 23
  2. Electrophorèse à haute tension 24
- Discussion 25
  1. Adsorption de l'indium sur le papier de verre 25
  2. Comportement électrophorétique de l'indium en solutions concentrées d'ions chlorure 26
  3. Comportement électrophorétique de l'indium en solutions diluées et peu acides 29

B. Mulsion de ^{113m}In

- Partie expérimentale 32
- Résultats et discussion 33

Page

CHAPITRE III : LES RESINES COMPLEXANTES 38

A. Partage de In (III) et Sn (IV)

1. Technique expérimentale 41
2. Résultats 42
3. Conclusions 44

B. Les générateurs de ^{113m}In

1. Préparation 45
2. Résultats 46

CHAPITRE IV : LES ECHANGEURS MINERAUX 49

A. Partage de In (III) et Sn (IV)

- Technique expérimentale 52
- Cinétique des échanges
  1. Echange H^+/K^+ 52
  2. Echange de l'indium 53
- Modification du pH de la solution
  1. Solution en équilibre avec les échangeurs cationiques 55
  2. Solution en équilibre avec l'oxyde de zirconium 56
- Les coefficients de partage de Sn (IV) et In (III)
  1. Echangeurs cationiques 58
  2. Oxyde de zirconium 68
  3. Précision des mesures 69

B. Mulsion de ^{113m}In 71

CONCLUSION 74

BIBLIOGRAPHIE 75

INTRODUCTION

La méthode des "indicateurs radioactifs" a été développée dès 1912 par HEVESY qui a déterminé la solubilité de sels de plomb marqué par un isotope radioactif naturel, ^{210}Pb ou radium D. Avec la découverte de la radioactivité artificielle et de la fission, la méthode a pris une extension considérable dans les domaines les plus variés : chimie physique et analytique, biologie, médecine. On connaît actuellement pour chaque élément stable un ou plusieurs isotopes radioactifs se prêtant par leurs caractéristiques (période, nature et énergie des rayonnements émis, production et coût) comme indicateurs de l'élément.

Dans de nombreux cas, il est nécessaire d'utiliser des radioéléments de courte période qui réduisent considérablement les dangers d'irradiation et de contamination. Leur utilisation loin des centres de production (accélérateurs ou réacteurs) est possible lorsqu'ils sont les descendants de nucléides radioactifs de période suffisamment longue. On désigne communément par le terme de "générateur" un système constitué de deux radioéléments en équilibre de régime ou en équilibre radioactif. L'activité de l'ensemble décroît avec la période du nucléide parent. Une "mulsion" consiste à séparer le descendant de courte vie à l'aide d'une méthode chimique ou physique. L'opération peut être répétée dès que l'équilibre est rétabli.

Pour présenter un intérêt pratique, un générateur doit toutefois répondre à certaines conditions :

PARENT			DESCENDANT			MODE DE SEPARATION		REF.
Nucléide	Période	Rayonnement P → D	Nucléide	Période	Rayonnement Energie (MeV)	Phase stationnaire	Agent d'élution	
^{132}Te	77 h	β^-	^{132}I	2,3 h	β^- (2,12 1,53 1,16..) γ (0,69..)	LiCl + KCl fondus composition eutectique	Entraînement à l'air	1
						Alumine	NH_4OH 0,01 M	5
						Résine cationique sat. avec $SnCl_2$	Eau	6
						Oxyde de Zr hydraté (Bio-Rad HZO)	Méthyléthylcétone + 5 vol. % HCl 0,01 M	7
^{99}Mo	67 h	β^-	^{99m}Tc	6,0 h	TI γ (0,140)	Alumine	HNO_3 0,1 M	5
						Alumine	Solution physiologique	8
						Alumine	Méthyléthylcétone + 5 vol. % HCl 0,01 M	9
						Oxyde de Zr hydraté (Bio-Rad HZO)	Méthyléthylcétone + 5 vol. % HCl 0,01 M	10
^{87}Y	80 h	β^+	^{87m}Sr	2,8 h	TI γ (0,388)	Résine anionique (Dowex 1)	Acide citrique 0,005 % pH = 5,5	11
						Résine anionique (Bio-Rad AG 1 X 10)	$(NH_4)_2CO_3$ 0,01 M	12
^{90}Sr	28 a	β^-	^{90}Y	64 h	β^- (2,27)	Résine cationique (Dowex 50)	Acide citrique 0,5 % pH = 5,5	5,13,23
						Résine anionique (Dowex 1 X 8)	$(NH_4)_2CO_3$ 0,01 M puis HCl M	14
^{137}Cs	27 a	β^-	^{137m}Ba	2,6 mn	TI γ (0,662)	Résine cationique (Dowex 50)	?	15,16
						Résine cationique (Dowex 50 W)	Solution EDTA 0,05 % pH = 10 - 13	17
						Ferrocyanure de titane	HCl M	18
^{28}Mg	21 h	β^-	^{28}Al	2,3 mn	β^- (2,8) γ (1,8)	Résine cationique (Dowex 50 W)	NaOH M avec entraîneur Al (Al = 0,5 mg/ml)	19,20
^{68}Ge	290 j	CE	^{68}Ga	68 mn	β^+ (1,9)	Alumine	Solution neutre EDTA 0,005 M	21
^{44}Ti	10^3 a	CE	^{44}Sc	3,9 h	CE β^+(1,47)	Résine anionique (Dowex 1)	Acide oxalique 0,1 M + HCl 0,2 M	22
^{140}Ba	13 j	β^-	^{140}La	40 h	β^- (2,2 - 1,7 - 1,3..) γ (0,33..)	Résine anionique (Dowex 1 X 8)	$(NH_4)_2CO_3$ 0,01 M puis HCl M	14

TABLEAU I : GENERATEURS DE RADIOELEMENTS

- il doit être d'un maniement simple et ne pas constituer un danger d'irradiation pour l'utilisateur.

- il doit fournir rapidement un radioélément de très grande pureté radiochimique sous une forme compatible avec l'utilisation prévue ou nécessitant le minimum de manipulations avant l'emploi.

- le système doit permettre un grand nombre d'élutions successives.

C'est pourquoi un dispositif de mulsion se présente le plus souvent sous forme d'une colonne chromatographique retenant le composé parent, tandis que le descendant est élué à l'aide d'une solution convenablement choisie. La période du parent détermine, en principe, la durée de vie du générateur, mais on observe souvent un "vieillissement" prématuré du système.

Le premier générateur de radioélément, réalisé à Brookhaven en 1951 [1], séparait ^{132}I (T = 2,3 h) de ^{132}Te (T = 78 h). D'autres systèmes ont été développés par la suite [2, 3]. Mais, bien que BRUCER [4] compte 118 filiations radioactives pouvant être utilisées dans des systèmes de mulsion, le nombre des générateurs étudiés avec succès est encore restreint. On trouvera dans le tableau I la liste des principaux dispositifs mis au point au cours de ces dernières années.

On connaît l'importance des indicateurs radioactifs en médecine et en biologie : l'introduction dans l'organisme d'un composé marqué permet d'en étudier le métabolisme, de localiser une tumeur ou d'examiner un organe par son scintillogramme. Les avantages des générateurs de radioéléments de courte vie sont les suivants :

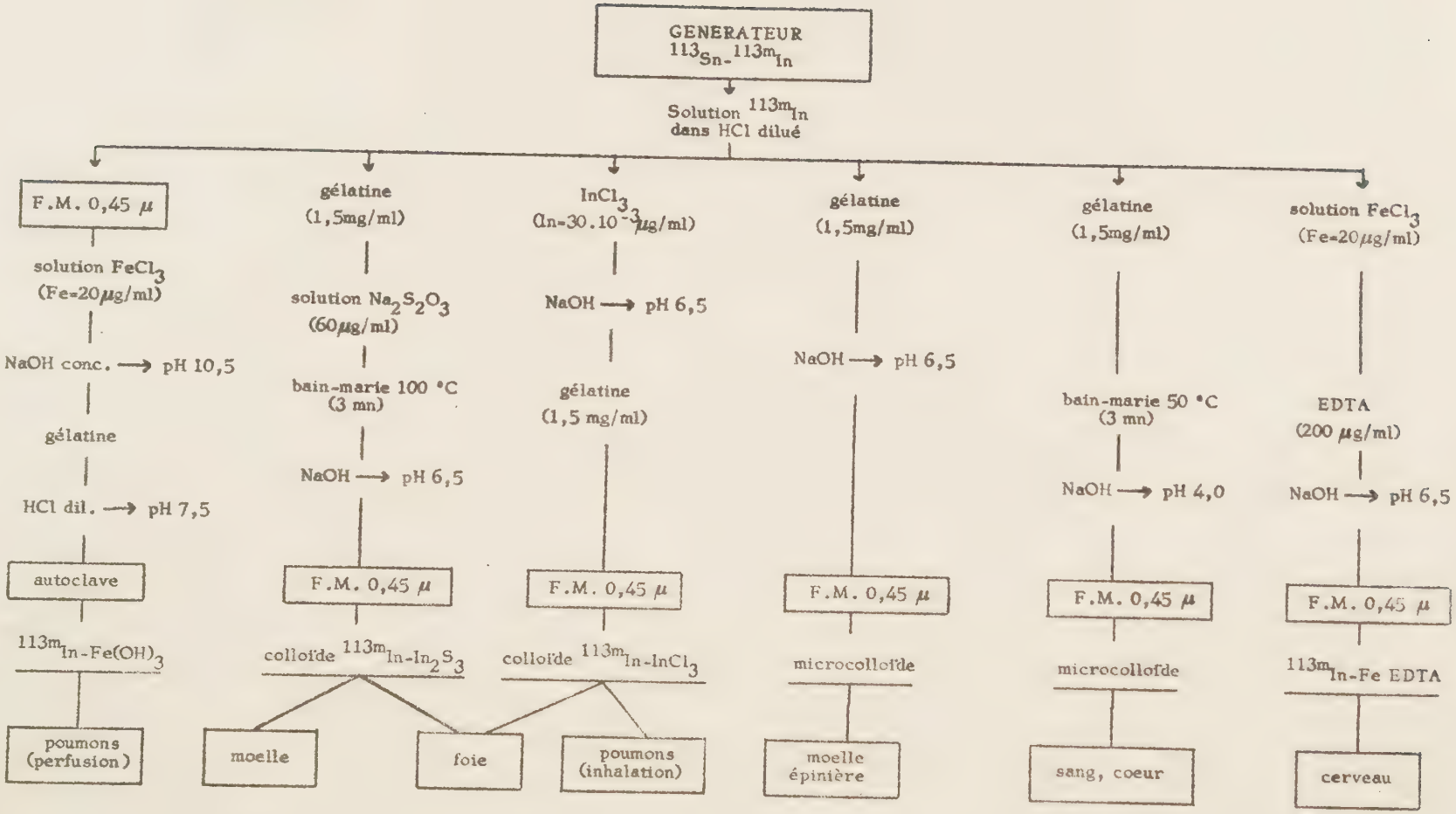
- L'indicateur est délivré au moment voulu, sans opération chimique compliquée.

- Le radioélément possède une grande pureté radiochimique, et se trouve pratiquement "sans matière" lorsque la mulsion n'exige pas l'addition d'entraîneur.

- De nombreuses applications ne requièrent qu'un radioisotope de courte vie (Il est possible, par exemple, de déterminer la vitesse de la circulation sanguine en moins de 2 mn). La dose d'autoirradiation d'un organisme vivant est d'autant plus faible que la période est plus courte. C'est pour cette raison que ^{131}I (T = 8 j) est souvent remplacé par ^{132}I (T = 2,3 h) dont la période est suffisante pour un traitement thérapeutique ou l'établissement d'un diagnostic.

On trouve peu d'informations sur l'emploi des dispositifs de mulsion dans le domaine industriel, malgré l'intérêt que présente un radioélément de courte période, disponible à intervalles réguliers (contrôles en cours de fabrication, vitesse d'écoulement dans des conduites, etc...). La décroissance rapide de la radioactivité élimine les risques d'irradiation et de contamination et permet d'éviter les entreposages coûteux.

L'emploi de ^{113m}In comme indicateur en biologie et en médecine est récent, bien que ce nucléide réunisse toutes les qualités requises pour certains tests cliniques [24], comparables à celles de ^{87m}Sr ou ^{99m}Tc fréquemment utilisés. La période de ^{113m}In, relativement courte, est de 1,7 heure. Le nucléide se désexcite par émission d'un seul photon γ de 393 keV, énergie proche de celle du rayonnement principal de



(F.M. = Filtre Millipore)

TABLEAU II : APPLICATIONS MEDICALES DE ^{113m}In [29]

^{131}I (360 keV), ce qui permet l'utilisation des mêmes dispositifs de mesure. ^{113m}In est obtenu radiochimiquement pur après séparation de son parent ^{113}Sn, dont la période de 115 jours est compatible avec la réalisation d'un système de mulsion. L'irradiation en pile d'étain éventuellement enrichi en ^{112}Sn *, suivie de la dissolution de l'échantillon dans HCl concentré fournit ^{113}Sn sous une forme immédiatement utilisable, sans traitements chimiques compliqués.

La toxicité de l'indium, d'ailleurs contestée par certains auteurs, ne limite pas les applications de ^{113m}In puisqu'un millicurie ne représente que 10^{-10} g. ^{113m}In est aisément introduit dans des composés colloïdaux qui facilitent son absorption par l'organisme après injection "in vivo" [24 à 28]. Le tableau II [d'après 29] résume quelques méthodes de préparation de composés marqués par ^{113m}In et indique la localisation de la radioactivité après l'injection du radioélément.

Le premier générateur a été réalisé par NEFEDOV et al. [30] qui ont extrait par l'acide chlorhydrique ^{113m}In libéré après la capture électronique de ^{113}Sn dans $^{113}Sn\,(C_6H_5)_4$ et $^{113}Sn\,(C_6H_5)_3\,Cl$ en solution dans le benzène. Des séparations plus commodes ont été obtenues à l'aide d'échangeurs d'ions et ont abouti à la réalisation de plusieurs générateurs décrits dans le tableau III. Deux types d'échangeurs ont été utilisés avec succès : les résines organiques échangeuses d'anions et, plus récemment, l'oxyde de zirconium hydraté. Cet échangeur minéral offre une sélectivité accrue, une meilleure tenue aux rayonnements et permet la mulsion de plusieurs millicuries de ^{113m}In de très

---

* L'abondance isotopique naturelle de ^{112}Sn est seulement de 0,96 %.

Phase stationnaire	Activité totale dans le générateur	Agent d'élution	Contamination de ^{113m}In par ^{113}Sn	Réf.
Résine anionique	< 1 µ Ci	HCl 3M	"nulle" (à la précision des mesures près)	31
Résine anionique (Dowex 1X8, 50-100 mesh)	0,1 mCi	HCl M	0,1 - 0,05 %	32
Résine anionique (Bio-Rad AG 1X8, 50-100 mesh)	~ 280 µ Ci	HCl 0,1 M à 1 M	variable	33
Oxyde de Zr hydraté (Bio-Rad HZO, 50-100 mesh)	plusieurs mCi	HCl < 0,1 M (pH = 1,1 à 1,5)	< 0,02 %	28
Oxyde de Zr hydraté	25 mCi	HCl 0,06 M HCl 0,04 M	10^{-3} % 10^{-4} %	34
Oxyde de Zr hydraté (Bio-Rad HZO, 2 couches : 100-200 mesh et 50-100 mesh)	1 à 20 mCi	HCl 0,1 M ou HNO_3 0,1 M	10^{-3} - 10^{-4} %	35

TABLEAU III : GENERATEURS DE ^{113m}In

grande pureté radiochimique.

Au cours de ce travail nous avons examiné quelques paramètres physico-chimiques en vue de la réalisation de générateurs de radio-indium. On verra que la séparation parent - descendant ne se fait pas spontanément à la suite de la désintégration de ^{113}Sn. Nous avons donc recherché une méthode analytique répondant aux exigences d'un dispositif de mulsion, et avons porté notre choix sur l'échange ionique, technique chromatographique largement utilisée en chimie nucléaire : elle offre en effet un bon pouvoir de séparation, indépendant de la quantité de produit mise en jeu. Trois types d'échangeurs ont été étudiés : une résine organique échangeuse d'anions, des résines organiques complexantes et des échangeurs d'ions minéraux.

Après un premier chapitre dans lequel nous examinerons les conséquences chimiques de la désintégration de ^{113}Sn et la théorie de l'élution, nous étudierons la formation de complexes de l'indium avec les ions Cl^-, et la mulsion de ^{113m}In sur une résine anionique. Les chapitres suivants seront consacrés à la détermination des coefficients de partage de Sn (IV) et In (III) et à la mulsion de ^{113m}In à l'aide de résines complexantes (chap. III) et d'échangeurs ioniques minéraux (chap. IV).

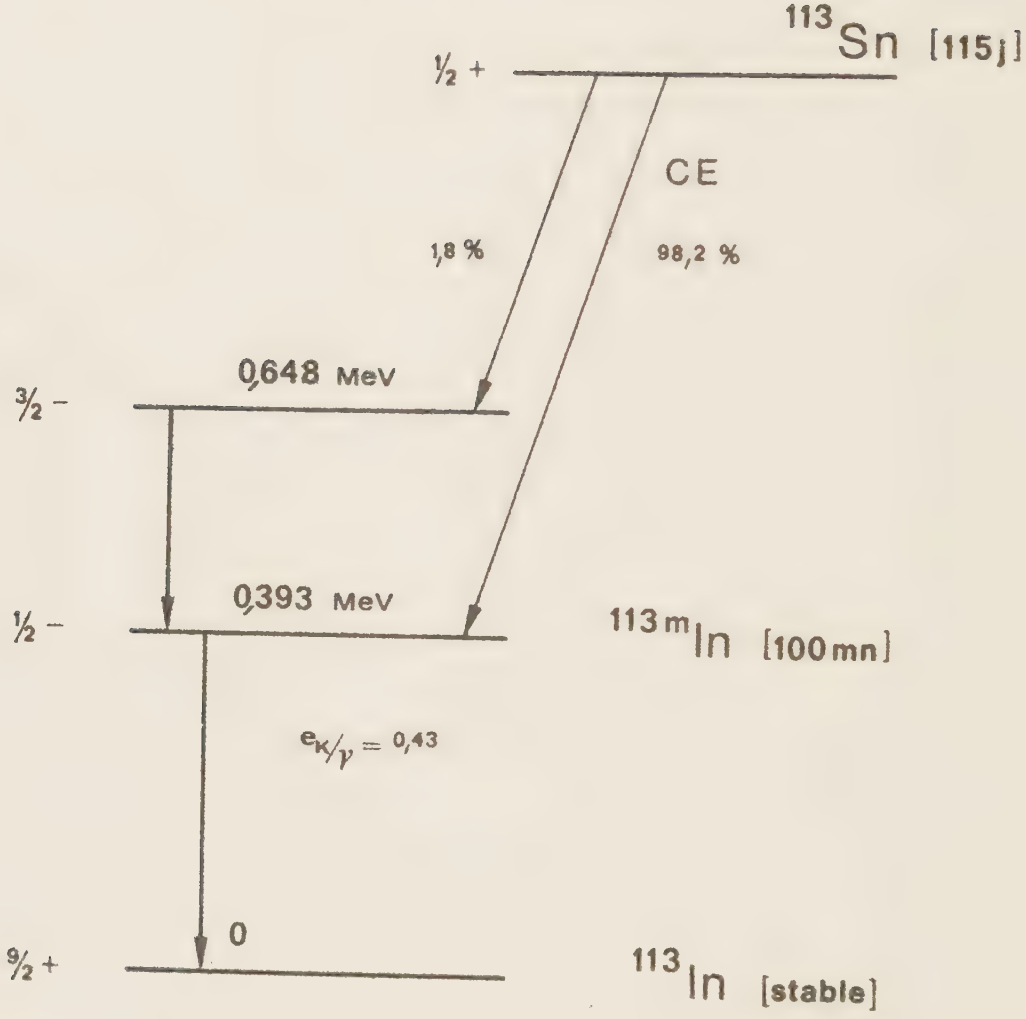


Figure 1 - Schéma de désintégration de ^{113}Sn [36]

C H A P I T R E I

GENERALITES

1. Etat chimique de ^{113m}In issu de la désintégration de ^{113}Sn

^{113}Sn se désintègre entièrement par capture électronique, selon le schéma représenté sur la figure 1 [36]. ^{113m}In isomère métastable du nucléide stable ^{113}In se désexcite émettant un rayonnement γ de 0,393 MeV partiellement converti ($e_K/\gamma = 0,43$). Un photon de 0,255 MeV a été signalé à plusieurs reprises, mais son intensité relative n'est pas connue avec précision ; elle varie de 1 à 12 % selon les auteurs [37, 38]. Dans un travail récent, BOSCH et al. [39] proposent la valeur de 1,9 %. La durée de vie du niveau excité correspondant n'est pas connue. D'après GIRGIS et VAN LIESHOUT [40], la période de ^{113m}In serait de 102 $\pm$ 2 mn. Plus récemment OKAMURA et al. [41] ont indiqué la valeur de 99,3 $\pm$ 0,2 mn.

Les spectres γ représentés sur la figure 2 ont été obtenus à l'aide d'un détecteur Ge (Li) de 10 cm^3 possédant une résolution de 4 keV, associé à un sélecteur multicanaux. Le spectre de ^{113m}In en équilibre avec ^{113}Sn accuse deux raies à 0,255 MeV et 0,393 MeV, tandis que celui de ^{113m}In, séparé de son parent, ne révèle plus que le pic à 0,393 MeV.

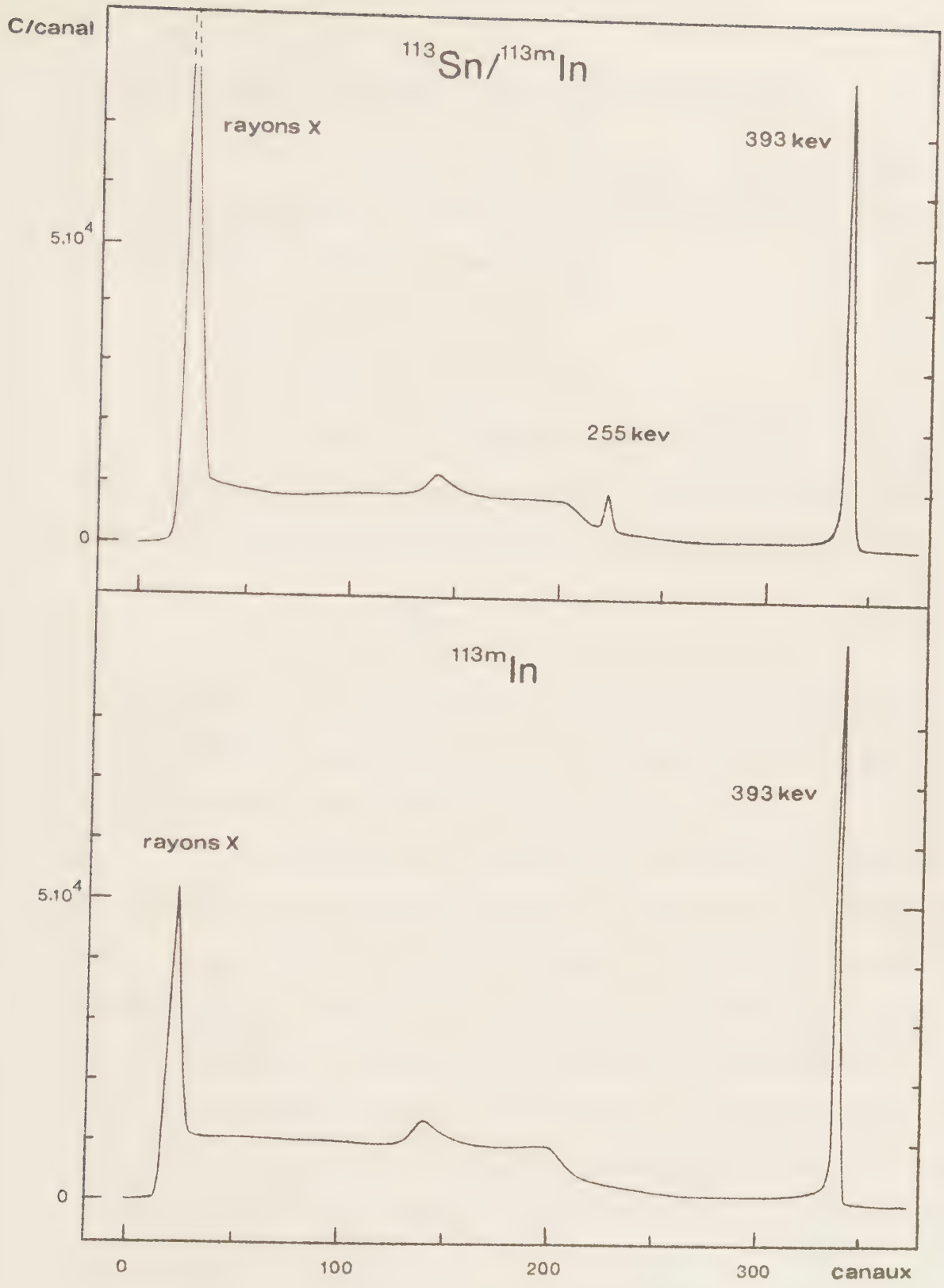


Figure 2 - Spectres γ de ^{113m}In et de ^{113}Sn en équilibre avec ^{113m}In

La capture électronique et ses conséquences chimiques

La capture d'un électron du cortège par le noyau est accompagnée de l'émission d'un neutrino d'énergie cinétique W_ν. L'énergie de recul E_r de l'atome de masse M est :

$$E_r = \frac{W_\nu^2}{2Mc^2}$$

En première approximation, le neutrino emporte la totalité de l'énergie Q_{EC} libérée par la capture. Si Q_{EC} est exprimée en MeV et M en unités de masse atomique, E_r est calculé en eV par la relation :

$$E_r = 536 \frac{Q_{EC}^2}{M}$$

La désintégration de ^{113}Sn libère une énergie de 50 à 100 keV [38]. L'atome ^{113m}In acquiert de ce fait une énergie de recul de 0,012 à 0,05 eV, inférieure à l'énergie des liaisons chimiques.

L'atome issu de la capture électronique est initialement neutre, puisque le nombre de protons et le nombre d'électrons ont diminué simultanément d'une unité. Mais la cascade Auger, amorcée au niveau de la lacune électronique profonde créée par la capture, confère à l'atome une charge positive élevée. Cette charge se distribue sur l'ensemble de la molécule qui explose par répulsion coulombienne. Les fragments ionisés résultant de la décomposition possèdent une énergie cinétique de plusieurs dizaines d'eV et sont projetés à une distance telle que la recombinaison mutuelle est exclue [42].

BARRET [43] a étudié les conséquences de la capture électronique de ^{113}Sn dans $^{113}SnCl_4$ gazeux sous pression réduite. Les es-

pèces ioniques formées à la suite de l'explosion de la molécule $^{113m}InCl_4$ sont collectées dans un champ électrique intense. La faible concentration de $SnCl_4$ et le potentiel d'ionisation élevé du composé évitent les collisions et les transferts de charges entre les fragments et les molécules du milieu. Les ions marqués par ^{113m}In sont recueillis uniquement sur la cathode.

En phase condensée, les fragments moléculaires ionisés se stabilisent rapidement en réagissant avec les espèces rencontrées. GOLDSMITH et BLEULER [44] ont examiné les effets chimiques de la transition isomérique de ^{114m}In dans l'oxinate d'indium en solution dans le chloroforme. La transition isomérique, dans la mesure où elle est convertie, est suivie comme la capture électronique d'une cascade Auger et les conséquences chimiques des deux processus nucléaires sont identiques. Dans un champ électrique, les fragments d'oxinate renfermant ^{114}In sont cependant collectés par l'anode. Les auteurs expliquent ce résultat paradoxal en admettant que l'espèce primaire positive est transformée en un ion négatif après réaction avec le milieu. Nous avons vainement tenté de reproduire les expériences de GOLDSMITH et BLEULER, même en opérant strictement dans les conditions décrites par les auteurs.

L'état chimique de ^{113m}In après la capture dépend des possibilités de réaction des ions primaires avec l'entourage ionique ou moléculaire. La séparation et l'identification des produits organiques marqués par ^{113m}In présentent certainement un grand intérêt théorique. Les études expérimentales sont cependant limitées en raison de la faible réactivité des composés organiques de l'indium et des difficultés que soulève leur

analyse. MERZ et RIEDEL [45] ont déterminé la distribution de ^{68}Ga après capture électronique de ^{68}Ge dans $^{68}Ge(C_6H_5)_4$ en solution dans CCl_4. Dans ce cas, les fragments formés ne possèderaient pas une énergie suffisante pour se combiner au cours de réactions avec d'autres molécules organiques et ^{68}Ga est séparé dans la fraction minérale. La rétention organique n'est que de 2 à 3 %. Dans le travail déjà cité [30] NEFEDOV et al. ont séparé ^{113m}In de $^{113}Sn(C_6H_5)_4$ et de $^{113}Sn(C_6H_5)_3Cl$ en mettant à profit l'instabilité des composés organiques de l'indium dans les conditions de l'expérience.

En chimie minérale et en phase aqueuse les possibilités de stabilisation de $^{113m}In^{n+}$ sont encore plus limitées. La configuration électronique de l'indium, $[Ar]\,4d^{10}5s^{2}5p^{1}$, autorise les valences I, II et III. On connaît effectivement les composés solides stoechiométriques InX, InX_2 et InX_3. Les composés de In (II) sont dépourvus de paramagnétisme et ont pour formule In_2X_4 lorsque la liaison est à caractère covalent, ou $[In^{III}X_4]^-[In^{I}]^+$ si le caractère ionique prédomine [46]. Les structures déterminées à l'aide des rayons X confirment ces interprétations. Toutefois l'ion In^{2+} a été mis en évidence à 77 °K, au cours de la radiolyse du sulfate d'indium (III) par des rayons γ [47]. Cet état ionique est cependant fort instable.

Les solvants de forte constante diélectrique provoquent la dissociation des sels de In (I) et In (III), avec formation des ions In^+ et In^{3+}. Le potentiel normal du couple In^+/In^{3+} est de - 0,443 V [48]. L'ion In^+ est donc fortement réducteur. En solution aqueuse, il est oxydé en In^{3+} par les protons, ou bien se dismute :

$$3\ In^+ \longrightarrow 2\ In^o + In^{3+}$$

La dissolution d'un composé InX dans l'eau est accompagnée de la précipitation d'indium métallique finement divisé. La seule forme stable en solution aqueuse est In^{3+}. Les ions In^{+} peuvent cependant exister dans un solvant moins oxydant que l'eau. Récemment HEADRIDGE et PLETCHER [49] ont préparé une solution d'ions In^{+} dans l'acétonitrile, en oxydant l'amalgame d'indium par le perchlorate d'argent (I).

Les ions $^{113m}In^{n+}$ (n > 3) formés après capture électronique sont fortement électronégatifs et perdent rapidement l'excédent de charge positive. En effet le potentiel d'ionisation de In^{3+} (57,8 eV) est trop élevé pour que l'ion In^{4+}, et a fortiori un ion de charge supérieure, puisse exister à l'état solide ou en solution.

La désintégration de ^{113}Sn définit donc sans ambiguïté la charge de ^{113m}In. En solution aqueuse l'indium forme les ions $^{113m}In^{3+}$ qui réagissent ensuite avec la solution en s'hydrolysant ou en formant des complexes. L'indium issu de la capture électronique ne possède pas de propriétés chimiques particulières et sa séparation d'avec ^{113}Sn ne soulève pas un problème analytique nouveau. ^{113m}In se caractérise toutefois par son extrême dilution qui est celle définie par les concentrations dites "à l'échelle des indicateurs radioactifs", domaine dans lequel l'adsorption et la formation de radiocolloïdes peuvent jouer un rôle déterminant.

2. Mulsion de ^{113m}In

La séparation chimique de l'étain et de l'indium a fait l'objet de nombreuses études et les méthodes préconisées sont aussi nombreuses que variées : précipitation de l'hydroxyde ou du sulfure d'étain, extraction du bromure d'indium dans l'éther, extraction en phase organique des chélates formés par l'indium avec l'acétylacétone, la 8-hydroxyquinoléine ou le TTA*, échange anionique. SUNDERMAN et al. [50, 51] ont entrepris une étude comparative de ces diverses méthodes. D'après ces auteurs, l'échange anionique en milieu chlorhydrique serait le moyen le plus efficace pour séparer l'indium de l'étain.

Seules les techniques chromatographiques, permettant de séparer ^{113m}In sans entraîneur, peuvent être retenues pour la réalisation d'un système de mulsion. En pratique un générateur de ^{113m}In est constitué d'une colonne chromatographique retenant le parent ^{113}Sn, tandis qu'une solution convenablement choisie élue ^{113m}In. Comme support chromatographique nous avons retenu les échangeurs d'ions.

L'efficacité d'un dispositif de mulsion est conditionnée par la différence d'affinité de la phase stationnaire pour ^{113}Sn et ^{113m}In. L'indium doit être élué par un faible volume de solution, tandis que l'étain ne doit pas apparaître dans l'éluat en quantité notable, même après plusieurs mulsions. L'examen quantitatif du problème peut se faire à partir de la théorie des courbes d'élution, telle qu'elle est présentée dans les ouvrages de TREMILLON [52] ou de HELFFERICH [53]. Nous

---

* TTA : Thénoyltrifluoroacétone

reprenons ici les définitions et les résultats nécessaires à la compréhension des phénomènes.

La théorie de l'élution

Une colonne contenant N plateaux théoriques est chargée d'une masse m_o d'échangeur ; v_i est le volume total de solution interstitielle. Dans chaque plateau tous les constituants se trouvent dans des conditions d'équilibre ; le plateau contient une masse Δm d'échangeur et un volume Δv_i de solution, tels que :

$$\Delta m = \frac{m_o}{N} \quad \text{et} \quad \Delta v_i = \frac{v_i}{N}$$

Une quantité q_o du composé A est introduite au sommet de la colonne dans le premier plateau. Ce composé se partage entre l'échangeur et la solution de façon qu'à l'équilibre :

$$\frac{(C_A)_E}{(C_A)_S} = P_A = \text{Cte}$$

$(C_A)_E$ et $(C_A)_S$ représentent les concentrations de A dans l'échangeur et dans la solution ; P_A est le coefficient de partage de A. P_A est une constante caractéristique de A qui ne dépend que de la nature de l'échangeur et de la solution tant que la quantité q_o est faible.

Au cours d'un processus hypothétique discontinu d'élution, la solution interstitielle est transférée d'un plateau au suivant. L'équilibre s'établit après chaque transfert. Après n transferts, correspondant à l'injection d'un volume $V = n.\Delta v_i$ de l'éluant, la quantité q_o

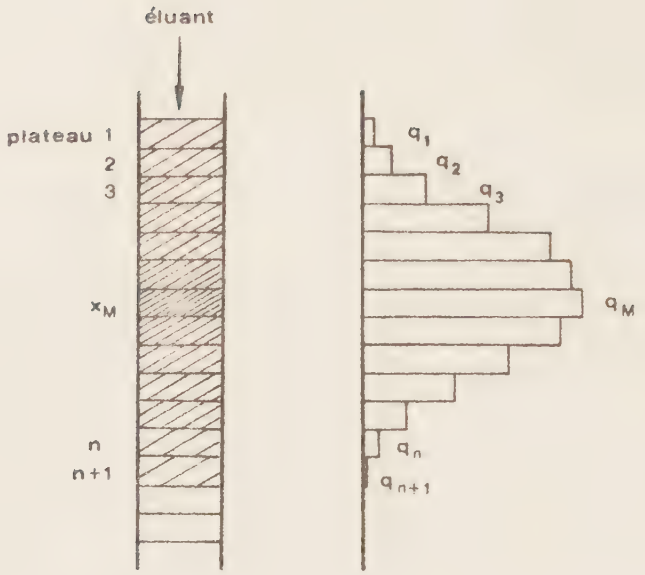


Figure: 3 Répartition du composé élué entre les plateaux de la colonne après injection d'un volume $V = n\Delta v_i$

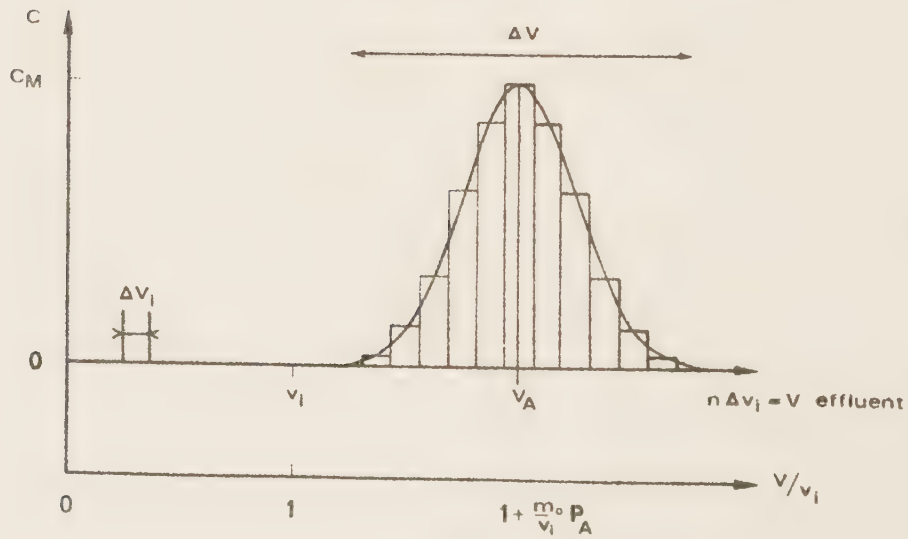


Figure: 4 Courbe d'élution

est répartie dans les n+1 premiers plateaux.

La quantité q_x se trouvant au x^e plateau obéit à une répartition binômiale. Elle est maximale au plateau x_M donné par :

$$x_M = \frac{n}{1 + \Delta m\, P_A / \Delta v_i} + 1 \qquad (1)$$

Pour n donné, les différentes valeurs q_x constituent une isochrone de répartition du composé A dans la colonne (fig. 3).

Réciproquement, pour un plateau x donné, les valeurs $q_n = f(n)$ constituent une isoplane de répartition du composé au cours de l'élution. En particulier, l'isoplane à la sortie de la colonne exprime la répartition de A dans l'éluat. La courbe continue correspondante est la courbe d'élution (fig. 4).

La fraction la plus concentrée apparaît après l'injection d'un volume V_A tel que $x_M = N + 1$, c'est-à-dire :

$$V_A = v_i + m_o P_A \qquad (2)$$

L'équation de la courbe d'élution peut être calculée à l'aide de la théorie de la colonne à plateaux, mais une expression plus rigoureuse est donnée par GLUECKAUF [54] :

$$C = C_M \exp \left[-\frac{N}{2} \frac{(V - V_A)^2}{V V_A} \right]$$

$$C_M = \frac{q_o}{V_A} \sqrt{\frac{N}{2\pi}} \qquad (3)$$

C représente la concentration du composé A dans l'effluent, en fonction du volume V élué. C_M est la concentration maximale. La courbe théorique d'élution a sensiblement la forme d'une courbe de Gauss.

La largeur du pic d'élution peut être définie par la valeur ΔV de part et d'autre de V_A, qui contient par exemple 99,9 % du composé A. Le calcul de ΔV est facilité par l'analogie de l'expression $C = f(V)$ avec la "fonction erreur" $\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{x^2}{2}\right)$, à condition toutefois que $\frac{\Delta V}{2}$ soit petit devant V_A. Dans ce cas on montre que

$$\Delta V = \frac{8 V_A}{\sqrt{N}} = \frac{8 v_i}{\sqrt{N}} \left(1 + \frac{\Delta m}{\Delta v_i} P_A\right) \qquad (4)$$

Si l'on recueille le volume ΔV, la concentration moyenne de A est

$$\overline{C} \# \frac{q_o}{\Delta V} \qquad (5)$$

Les expressions (2 à 5) mettent en évidence l'influence de P_A sur l'élution d'un composé A. Pour une colonne d'échangeur et un mode d'élution donnés, les grandeurs m_o, v_i, N et partant Δv_i, Δm sont des constantes. Par conséquent :

- Le volume V_A de solution nécessaire à l'élution du maximum du pic, ainsi que la largeur ΔV de la bande d'élution sont des fonctions croissantes du coefficient de partage P_A.

- La valeur maximale et la valeur moyenne de la concentration de A dans l'éluat sont des fonctions décroissantes de P_A.

Pour un échangeur donné, le rapport de v_i et m_o garde une valeur constante. En effet, le volume interstitiel d'une colonne est approximativement proportionnel à la masse de l'échangeur, à condition que le remplissage de la colonne soit homogène et que le gonflement de la résine ne varie pas au cours de l'élution. Il en résulte que V_A et ΔV sont proportionnels à la masse d'échangeur m_o. L'augmentation de m_o n'améliore donc pas la séparation de deux composés, mais a pour effet de diluer l'éluat.

Le rôle de N est plus décisif : V_A est indépendant de N, mais l'étalement ΔV est inversement proportionnel à $\sqrt{N}$. Pour une colonne réelle de longueur L, la hauteur h du plateau théorique équivalent, et partant le nombre $N = L/h$ de ces plateaux, reflètent les conditions de fonctionnement dynamique de la colonne : N croît avec l'efficacité de la colonne, en même temps que s'accroissent les possibilités de séparation des constituants d'un mélange.

Si le coefficient de partage n'est pas l'unique facteur déterminant dans la séparation, il n'en demeure pas moins la propriété fondamentale, caractéristique de l'échange ionique lui-même. Il exprime l'affinité chimique de l'échangeur pour un composé donné et constitue un critère de sélectivité. Il conditionne les possibilités de séparation par élution et sa connaissance est indispensable à la prévision de l'efficacité de la séparation.

La figure 5 précise l'aspect des courbes d'élutions calculées pour différentes valeurs de P, toutes choses égales par ailleurs.

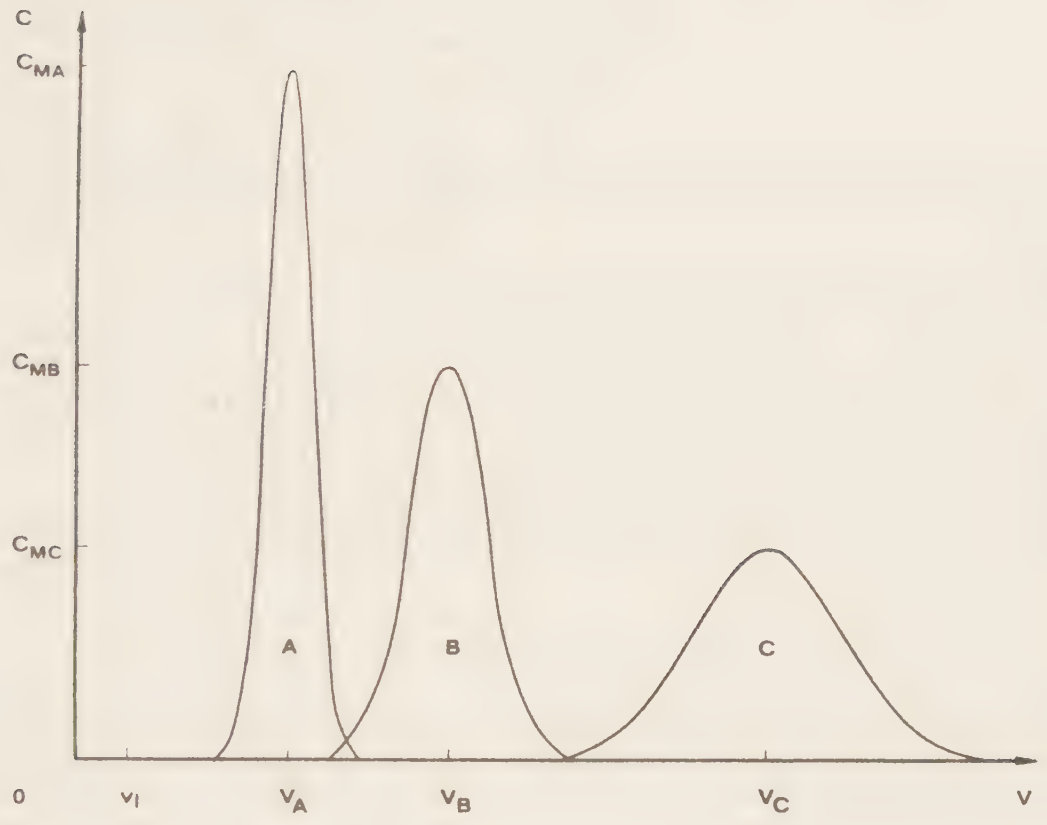


Figure : 5 **Courbes d'élution de 3 composés A B C**
$P_A = 1$; $P_B = 2$; $P_C = 4$ (unités arbitraires)

Deux constituants dont les coefficients de partage diffèrent suffisamment peuvent être séparés. Tel est le cas des composés A et C. Si un mélange A + C est porté au sommet de la colonne, un volume de solution $V_A + \frac{\Delta V_A}{2}$ suffit pour éluer A, tandis que C reste dans la colonne. La réalisation d'un système de mulsion pose des conditions plus sévères. Le coefficient de partage du parent doit être suffisamment élevé pour que cet élément reste fixé au sommet de la colonne, même après un grand nombre d'élutions (relation 1). Celui du descendant, par contre, doit être le plus

faible possible, afin que le pic d'élution soit bien résolu et que l'activité spécifique du radioélément soit maximale.

3. Détermination des coefficients de partage de l'étain et de l'indium

Parmi les méthodes communément employées pour déterminer les coefficients de partage on distingue les méthodes dynamiques (analyse frontale, élution, colonne uniformément préchargée) et la méthode statique par simple équilibre. Nous n'avons retenu que cette dernière car elle est plus facile à mettre en oeuvre et convient mieux lorsque les équilibres sont lents à s'établir.

Une masse m d'échangeur est agitée avec un volume v de solution contenant l'étain ou l'indium marqué. Si A_o et A_∞ sont les radioactivités initiale et finale de la solution, le coefficient de partage est

$$P = \frac{A_o - A_\infty}{A_\infty} \cdot \frac{v}{m}$$

La précision de P dépend du choix du rapport $\frac{v}{m}$. Lorsque P est faible on a intérêt à augmenter la quantité de résine par rapport au volume de la solution. Si la durée d'agitation est suffisante et si la concentration de l'élément dans les deux phases est faible, on détermine le coefficient - limite de partage à l'équilibre P_o, grandeur caractéristique de l'élément, mais fonction de la nature de la solution et de l'échangeur. Les caractéristiques des deux phases doivent être connues avec précision si l'on désire exploiter les valeurs de P_o à la prévision des possibilités de mulsion.

La mesure des coefficients de partage de l'étain et de l'in-

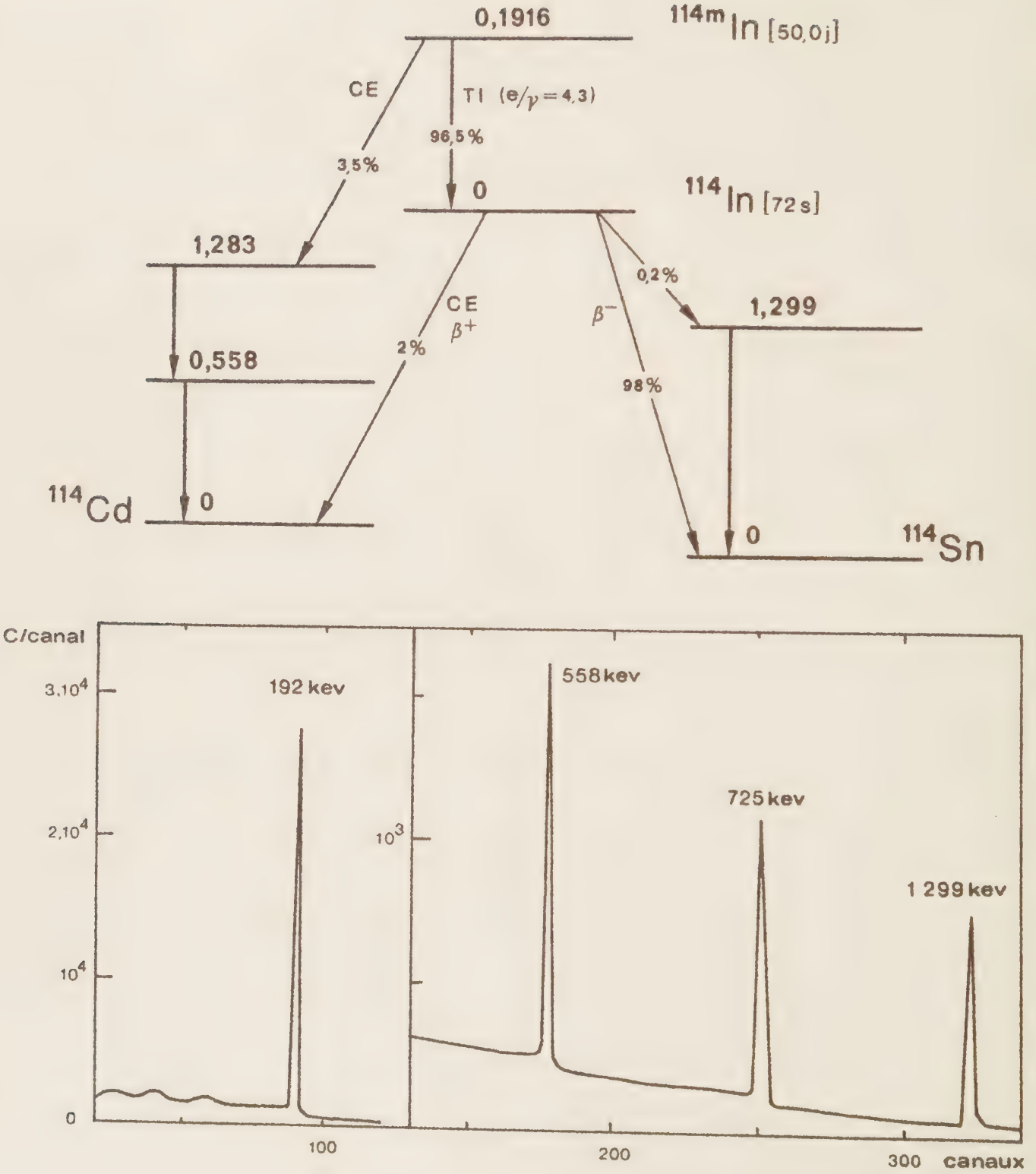


Figure 6 - Schéma de désintégration [36] et spectre γ de ^{114m}In

dium a été effectuée à l'aide des indicateurs ^{113}Sn et ^{114m}In. ^{114m}In se désintègre selon le schéma représenté sur la figure 6, avec une période de 50 jours. Il est détecté par le rayonnement γ de 0,192 MeV émis lors de la transition isomérique. Les radioéléments sont fournis par le CEA sous forme d'une solution de chlorure dans HCl concentré dont l'activité spécifique est de 1 à 2 mCi/mg d'étain et 0,25 à 5 mCi/mg d'indium. Les solutions servant aux expériences sont préparées par évaporation de la solution-mère ; le résidu est repris par une solution appropriée.

Les indicateurs radioactifs permettent de remplacer les dosages par des mesures de radioactivité, plus simples et plus rapides. Ils autorisent également l'utilisation de solutions suffisamment diluées pour la détermination de P_o. Toutefois si l'on ne prend pas certaines précautions, des phénomènes d'adsorption ou de précipitation de radiocolloïdes diminuent l'activité spécifique de la solution et le coefficient de partage apparent ainsi mesuré est supérieur au coefficient réel. Nous avons étudié le comportement en solution 10^{-6} M de Sn (IV) et In (III) marqués avec ^{113}Sn et ^{114m}In :

- Sn (IV) est fortement adsorbé sur le verre et sur le papier-filtre à pH > 1, avec un maximum d'adsorption vers pH 3, tandis que In (III) n'est fixé de façon notable que vers pH 4. L'addition d'entraîneur diminue l'intensité de l'adsorption.

- Dès pH $\geq$ 0,5, Sn (IV) existe sous forme de particules d'hydroxyde centrifugeables, mais In (III) ne précipite qu'à pH > 4. Une centrifugation intense est toutefois nécessaire pour observer ce phénomène.

- ^{113m}In en équilibre avec ^{113}Sn ne se comporte pas de la même manière que ^{114m}In, mais suit son parent : ^{113m}In reste en partie emprisonné dans les particules colloïdales d'hydroxyde d'étain.

Ces observations nous ont amené à n'utiliser que des récipients en matière hydrophobe (verre siliconé, polyéthylène, polypropylène) sur lesquels l'adsorption est moins forte, et à proscrire les filtrations.

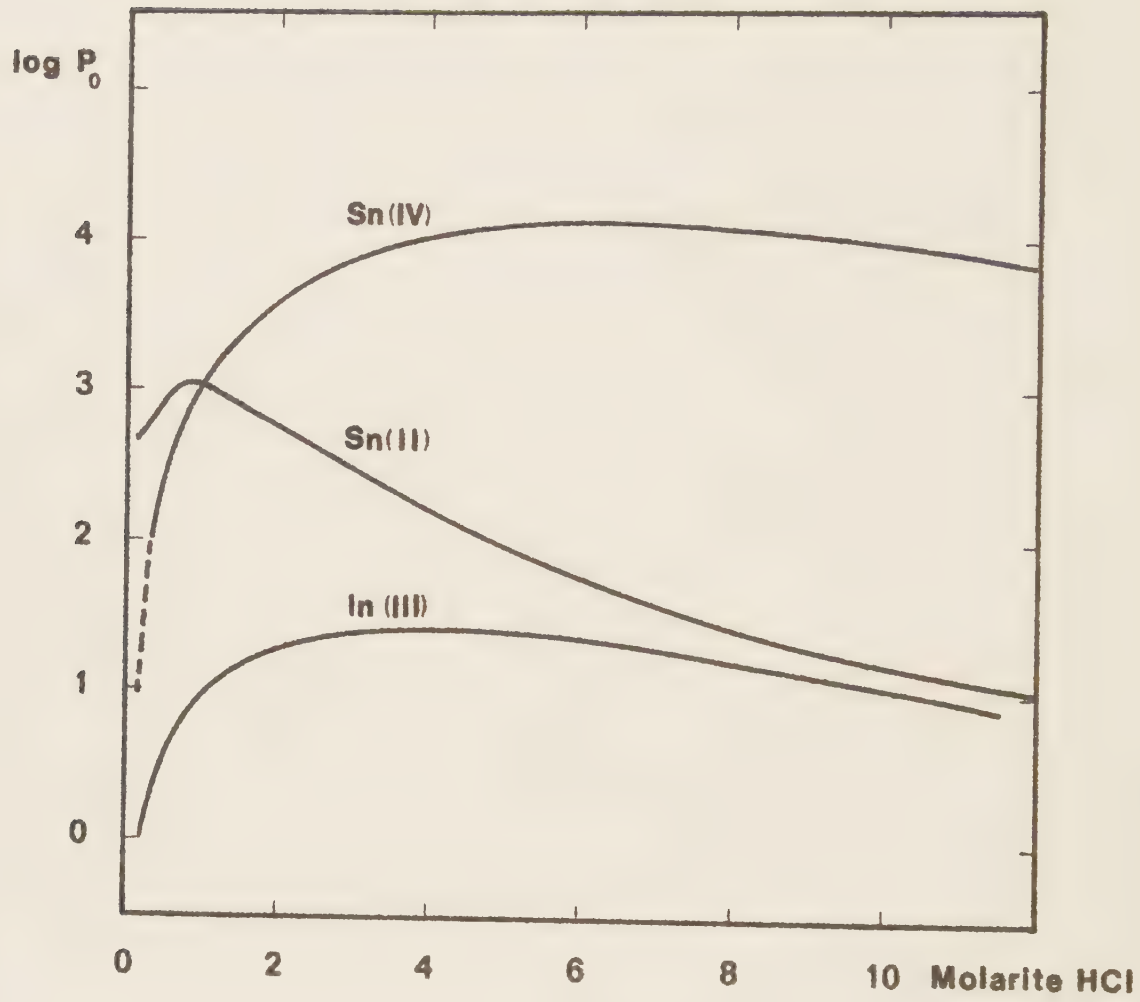


Figure 7 - Coefficient - limite de partage (cm^3/g) de Sn et In entre HCl et la résine Dowex-1 [62]

C H A P I T R E II

COMPLEXES ANIONIQUES DE L'INDIUM

SEPARATION DE ^{113m}In AVEC LA RESINE ANIONIQUE DOWEX-1

Les résines organiques cationiques, de type acide fort, présentent une sélectivité assez médiocre pour certains cations métalliques. Divers auteurs ont étudié le partage de l'étain et de l'indium entre la résine Dowex-50* et une solution d'acide diluée [55 à 57] ou concentrée [58 à 61]. Cet échangeur ne se prête pas à la réalisation d'un dispositif de mulsion de ^{113m}In, car les coefficients de partage de Sn et In sont trop voisins.

Les résines anioniques, par contre, offrent une bonne sélectivité pour les éléments susceptibles de former des complexes négatifs avec les anions de la solution. On connaît actuellement le coefficient - limite de partage de la plupart des éléments entre la résine anionique Dowex-1+ et une solution d'ions complexants F^-, Cl^- ou Br^-. Le partage de l'étain et de l'indium est représenté sur la figure 7 [62] en fonction de la concentration en HCl. D'après ces valeurs, il est possible de séparer ^{113m}In de ^{113}Sn (IV) en solution HCl > M.

---

* Copolymère sulfoné de styrène et de divinylbenzène

\+ Polystyrène - ammonium quaternaire

Dans le présent chapitre nous décrivons tout d'abord l'étude, par électrophorèse sur papier, de la formation des complexes anioniques de In (III) en présence d'ions Cl^-. La seconde partie est consacrée à la discussion d'un dispositif de mulsion de ^{113m}In à l'aide d'une colonne de résine anionique Dowex-1X8 éluée avec HCl.

A. ELECTROPHORESE SUR PAPIER DE L'INDIUM

PARTIE EXPERIMENTALE

Le comportement électrophorétique de l'indium a été étudié à l'aide de ^{114m}In. La technique radioanalytique autorise l'emploi de solutions très diluées qui éliminent les traînées et augmentent la résolution des séparations. La position des ions sur la bande est facilement repérée et l'abondance relative des espèces ioniques se lit sur l'électrophorégramme.

Les électrophorèses ont été réalisées avec un appareil d'électrophorèse à haute tension mis au point au laboratoire [63]. La bande de papier est prise en sandwich entre deux plaques d'aluminium refroidies par une circulation d'eau. Le dispositif permet de maintenir la bande à une température constante, même si des électrolytes concentrés sont utilisés, et évite l'évaporation de la solution. L'isolement électrique de la bande est assuré par deux feuilles de chlorure de polyvinyle suffisamment minces pour permettre une bonne évacuation de la chaleur. Chaque extrémité trempe dans une cuve à électrolyte au contact d'une électrode

de platine. La tension continue est fournie par un générateur 0-5000 V/0-500 mA.

Toutes les électrophorèses ont été réalisées sur du papier en fibres de verre Whatman GF/A. Ce support, sélectionné après plusieurs essais, n'est pas décomposé par HCl concentré et conduit aux résultats les plus reproductibles. Il a l'inconvénient d'être fragile. La bande (1,5 x 45 cm) est imprégnée d'électrolyte puis essorée entre deux feuilles de papier filtre pour en exprimer l'excès. De cette opération dépend en grande partie la reproductibilité des mesures. A l'aide d'une microseringue on dépose 4 µl d'une solution d'indium marqué par ^{114m}In et contenant 1,0 µg de l'élément pour les mesures faites "sans addition d'entraîneur" et 2,0 µg pour les mesures "avec entraîneur". Cette terminologie résulte du fait que dans le premier cas nous n'avons pas ajouté d'indium inactif à la solution de ^{114m}In fournie par le CEA. Cette dernière avait au moment des expériences une activité spécifique de 50 mCi/g d'indium dans HCl concentré. Un prélèvement de la solution-mère, additionné ou non de $InCl_3$ inactif, est évaporé, puis repris par une solution identique à l'électrolyte. Cette solution n'est utilisée qu'après un vieillissement de 24 heures.

La durée maximale des expériences a été fixée à 45 mn : au-delà de cette limite, les phénomènes de diffusion deviennent trop importants, car l'étalement des zones par diffusion est proportionnel à la durée. L'électrophorèse à haute tension permet cependant d'obtenir des déplacements convenables dans un temps minimal.

A la fin de l'expérience, le papier est séché dans un courant d'air chaud. La position de ^{114m}In est repérée au moyen d'un dérouleur

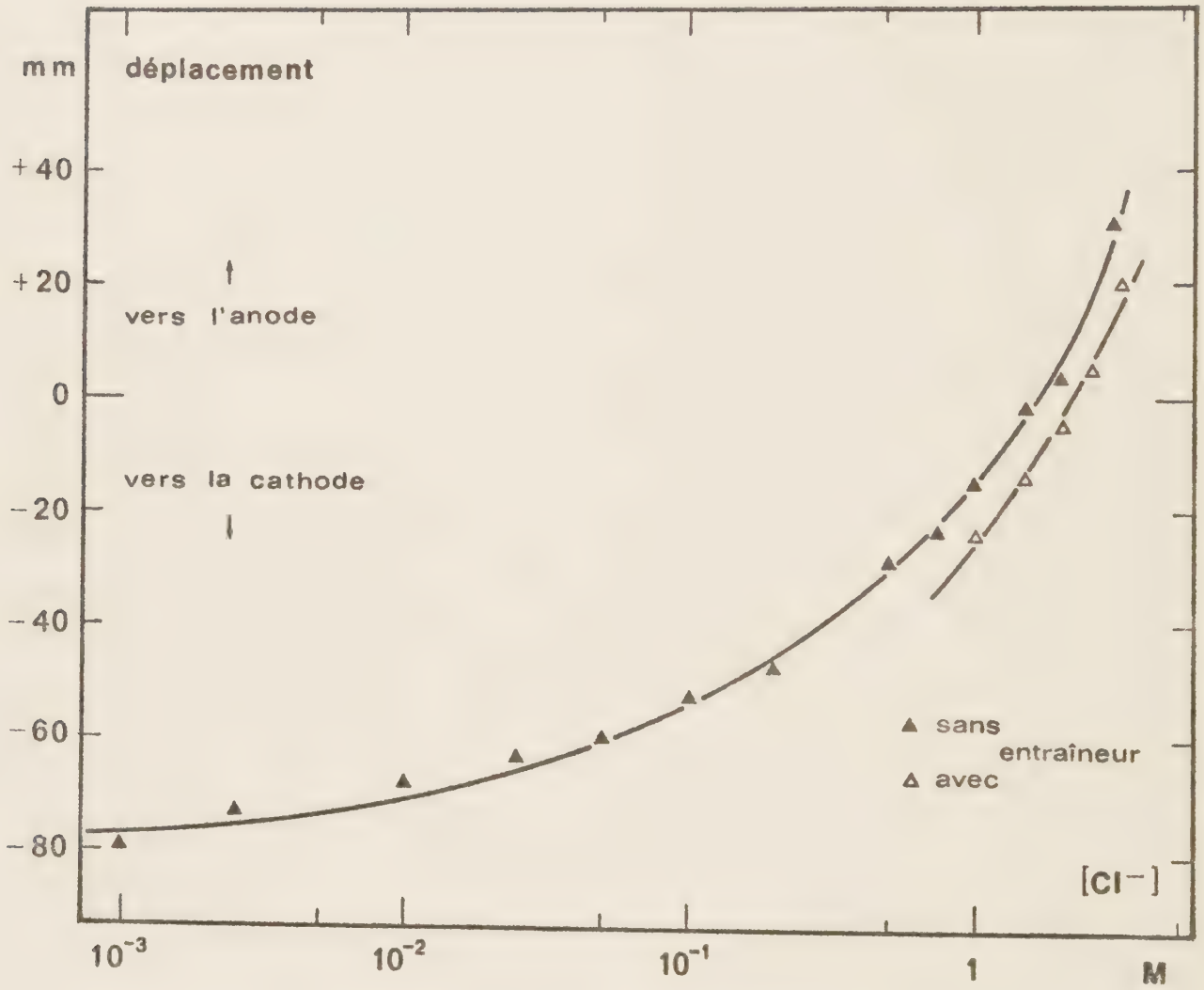


Figure 8 - Migration de l'indium en milieu HCl,
après 45 mn d'électrophorèse dans un champ de 15 V/cm

automatique Frieseke-Hoepfner FH452 : la bande est entraînée à vitesse constante devant une fente percée dans un écran situé devant un compteur G.M. à fenêtre mince. Le compteur est suivi d'un intégrateur et d'un enregistreur. Cette méthode est rapide, mais l'efficacité de comptage est relativement faible par suite de la mauvaise géométrie. Des mesures plus précises ont été effectuées après découpage de la bande en morceaux, dont l'activité est détectée avec un ensemble de comptage à faible mouvement propre Widebeta. Les valeurs expérimentales données plus loin sont les moyennes de 4 ou 5 électrophorèses faites dans les même conditions expérimentales.

RESULTATS

1. Electrophorèse à basse tension

a) Solutions HCl

Nous avons déterminé l'influence de la concentration des solutions d'acide chlorhydrique sur le signe des espèces ioniques de l'indium. La figure 8 représente le déplacement électrophorétique de l'indium, lorsque la concentration en HCl de l'électrolyte croît de 10^{-3} M à 3 M, après 45 mn d'électrophorèse dans un champ de 15 V/cm, avec et sans entraîneur.

Les électrophorégrammes présentent un seul pic bien résolu pour toutes les concentrations supérieures à 0,1 M. Le déplacement est alors défini par la position du maximum. Aux concentrations inférieures, on observe un étalement et les déplacements indiqués correspondent au front de la traînée, c'est-à-dire à la migration maximale observée. Pour HCl 0,025 M deux pics d'égale intensité sont nettement séparés et suggèrent

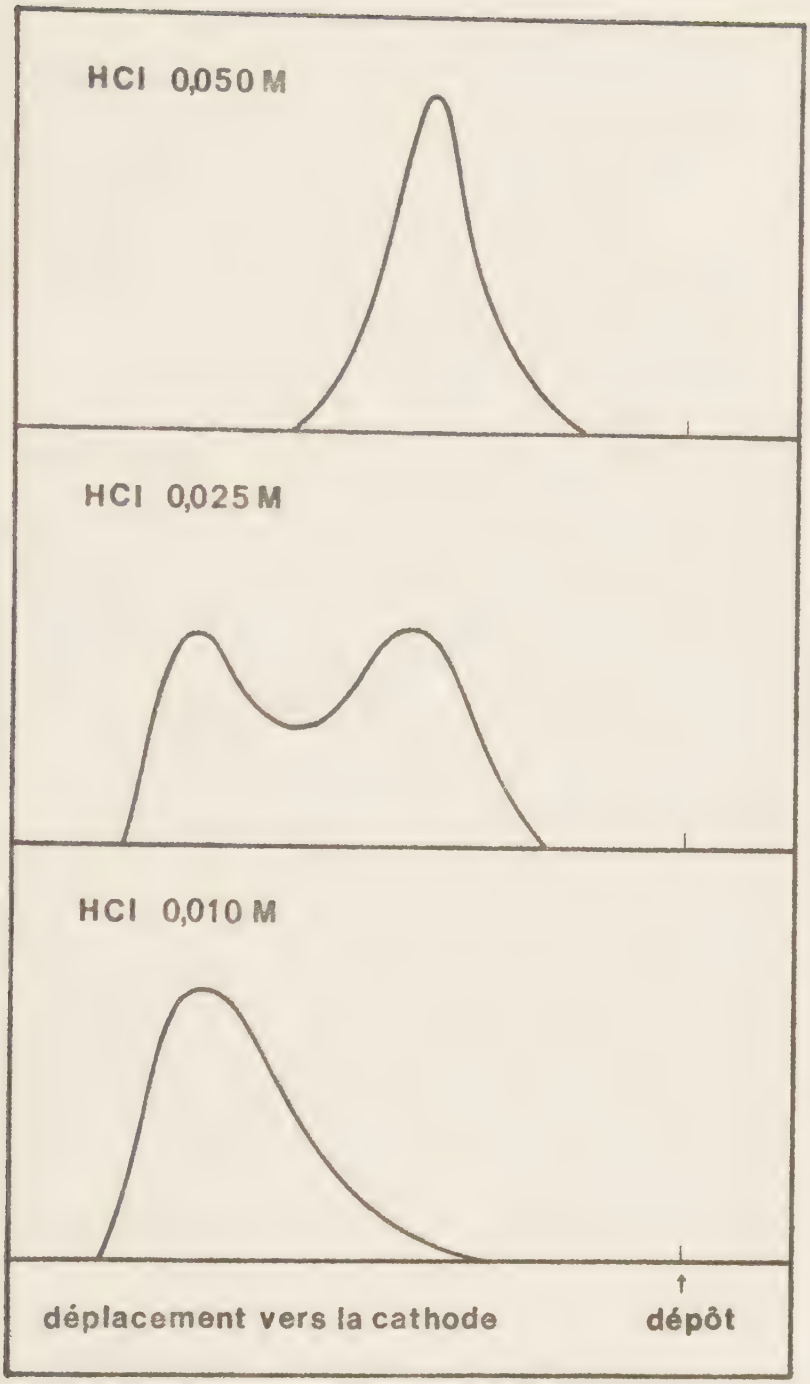


Figure 9 - Profil des électrophorégrammes de l'indium dans HCl ; durée 4 mn, champ 15 V/cm

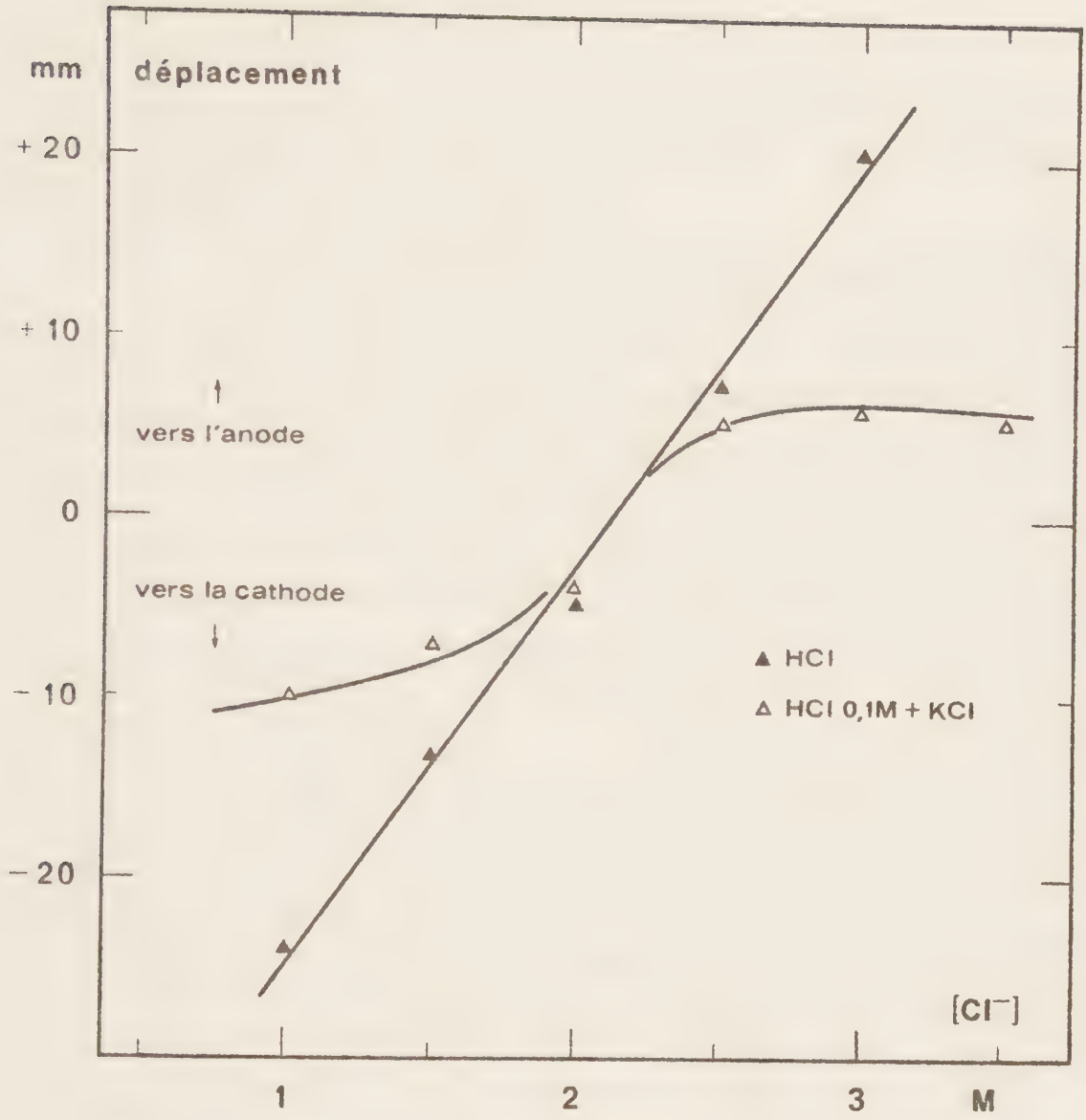


Figure 10 - Migration de l'indium en solution HCl ou HCl 0,1 M + KCl ; durée 45 mn, champ 15 V/cm

l'existence de deux espèces cationiques différentes. L'allure des électrophorégrammes entre 0,050 M et 0,10 M est représentée sur la figure 9. L'une des espèces prédominerait pour HCl > 0,025 M, l'autre pour HCl < 0,025 M.

La charge moyenne des ions apparaît nettement sur la figure 8 : elle est négative aux fortes concentrations chlorhydriques et positive aux concentrations plus faibles. La présence d'entraîneur ne modifie pas le comportement général, mais les zones sont moins diffuses, les valeurs plus reproductibles ; la migration vers l'anode est ralentie et les déplacements cathodiques sont plus importants. Le point isoélectrique correspond à HCl 2,2 M en présence d'entraîneur et à HCl 1,6 M en l'absence d'entraîneur.

b) Solutions HCl 0,1 M + KCl

Les expériences reproduites figure 10 ont été réalisées avec entraîneur dans les conditions précédentes, mais avec une solution de KCl dans HCl 0,1 M. La concentration totale des ions Cl^- a varié entre 1 et 3,5 ions-g/l. Les déplacements sont moins importants qu'en solution chlorhydrique pure, mais la concentration des ions Cl^- au point isoélectrique reste inchangée.

2. Electrophorèse à haute tension

a) Solution HCl 0,025 M

Les expériences de durée variable (1 à 45 mn) ont été faites avec un champ de 60 V/cm. La mesure de la bande révèle un premier pic A dont le déplacement est faible et un pic B moins bien résolu qui s'étend

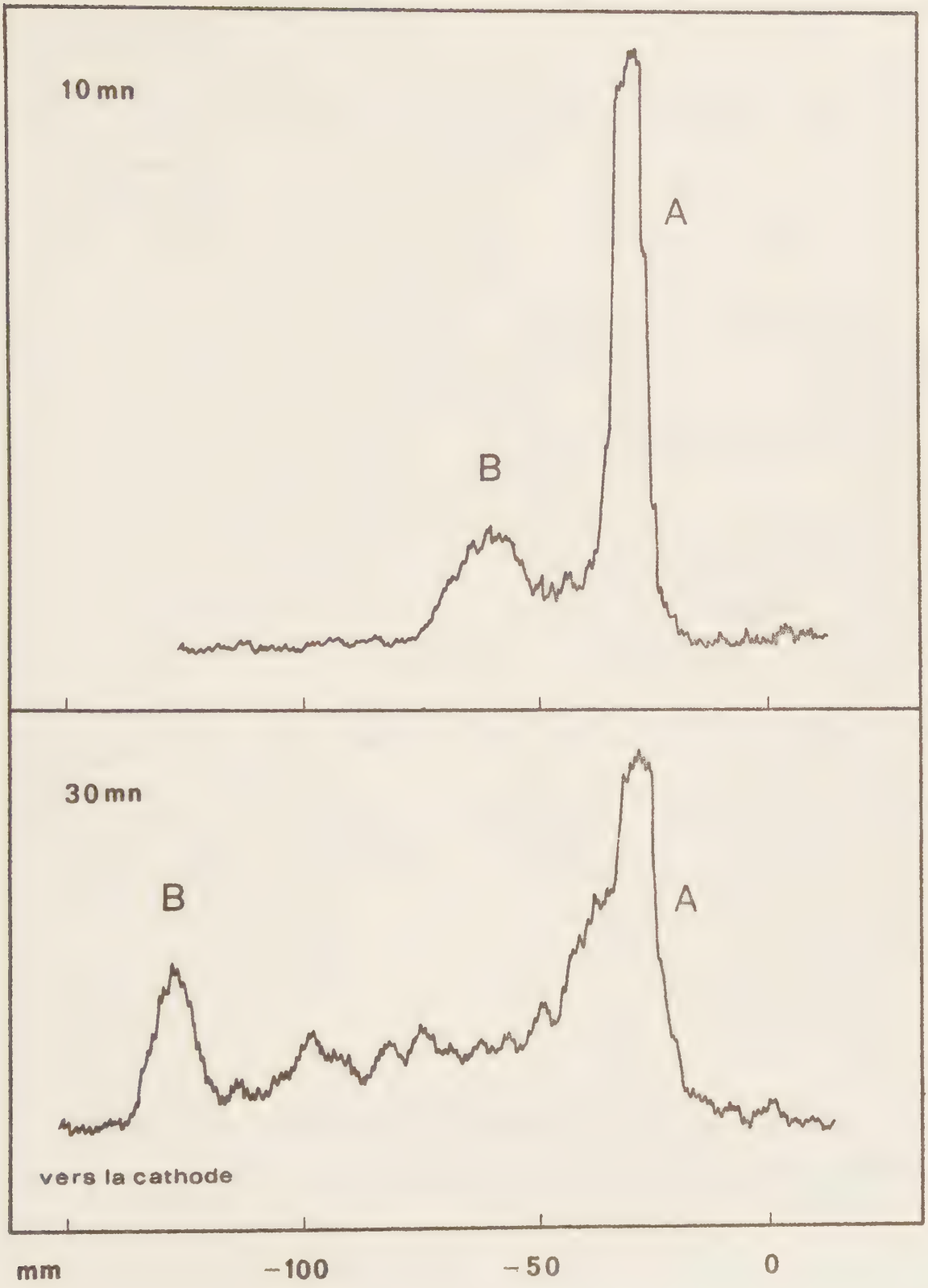


Figure 11 - Electrophorèse à haute tension

dans HCl 0,025 M ; champ 60 V/cm

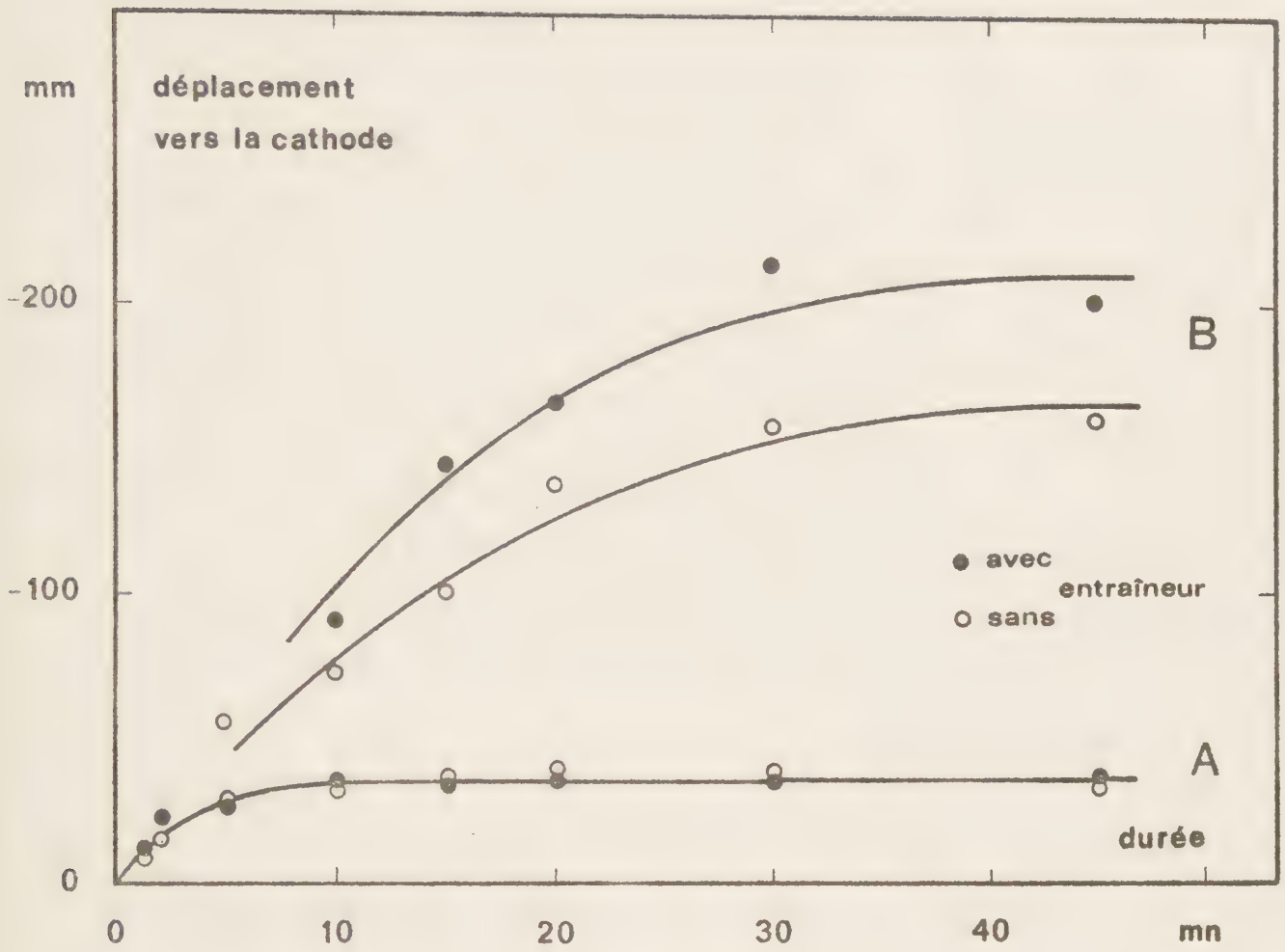


Figure 12 - Migration de l'indium en milieu HCl 0,025 M dans un champ de 60 V/cm. Positions du pic A et du front de la traînée B.

vers la cathode. Il n'apparaît aucune espèce anionique. Lorsque la durée d'électrophorèse augmente, l'intensité du pic A diminue au profit de B (fig. 11). La migration de A est achevée au bout d'une dizaine de minutes, mais le déplacement de B se poursuit au-delà de 45 mn.

La figure 12 représente la position de A et du front de la traînée B en fonction de la durée d'électrophorèse. L'addition d'entraîneur augmente le déplacement cathodique de la traînée.

b) Solution HCl 0,001 M + KCl 0,024 M

Des expériences d'une durée de 15 à 45 mn ne révèlent qu'un seul pic. Le déplacement se fait vers la cathode. Il est de 18 mm, quelle que soit la durée de l'électrophorèse.

DISCUSSION

1. Adsorption de l'indium sur le papier de verre

L'électrophorèse sur support est toujours accompagnée de phénomènes d'adsorption. Le verre, en particulier, présente un fort pouvoir d'échange cationique. En solution neutre ou acide, les ions Na^+, Ca^{2+} situés à la surface s'échangent avec les ions de la solution. L'effet de l'adsorption est renforcé par la grande surface spécifique des fibres et la faible concentration de l'indium. Lorsque la quantité d'indium est plus importante, l'effet est atténué en raison de la saturation des sites : en présence d'entraîneur, les formes cationiques migrent plus librement sous l'action du champ électrique et les zones sont déplacées vers la cathode.

2. Comportement électrophorétique de l'indium en solutions concentrées d'ions chlorure

En solution aqueuse l'indium forme plusieurs complexes avec les ions Cl^-. Les équilibres ioniques sont schématisés par la réaction suivante qui ne tient pas compte de la solvatation des ions :

$$In^{3+} + nCl^- \rightleftharpoons In\,Cl_n^{(3-n)+} \qquad (6)$$

La stabilité du n-ième complexe est exprimée par la constante :

$$\beta_n = \frac{[InCl_n^{(3-n)+}]}{[In^{3+}]\,[Cl^-]^n} \quad \text{ou} \quad K_n = \frac{[InCl_n^{(3-n)+}]}{[InCl_{n-1}^{(3-n+1)+}]\,[Cl^-]}$$

La charge de l'ion complexe est fonction de n : l'indium existe comme cation tant que $n < 3$; pour $n > 3$ apparaissent les formes anioniques. Les constantes β_n ou K_n ont été déterminées par plusieurs auteurs qui ont fait appel à des méthodes diverses, telles que l'échange ionique, l'extraction par solvants organiques et les méthodes électrochimiques [64, 65]. Les résultats ne sont pas toujours concordants, principalement en raison de la différence de composition ou de force ionique des solutions étudiées. Le plus souvent ces constantes sont des constantes "apparentes", valables dans un certain domaine de concentration, et non des constantes thermodynamiques exprimées en unités d'activité. JOERGENSEN [66,p. 41] indique les valeurs suivantes :

$$K_1 = 100 \; ; \; K_2 = 20 \; ; \; K_3 = 2 \; ; \; K_4 = 0{,}5$$

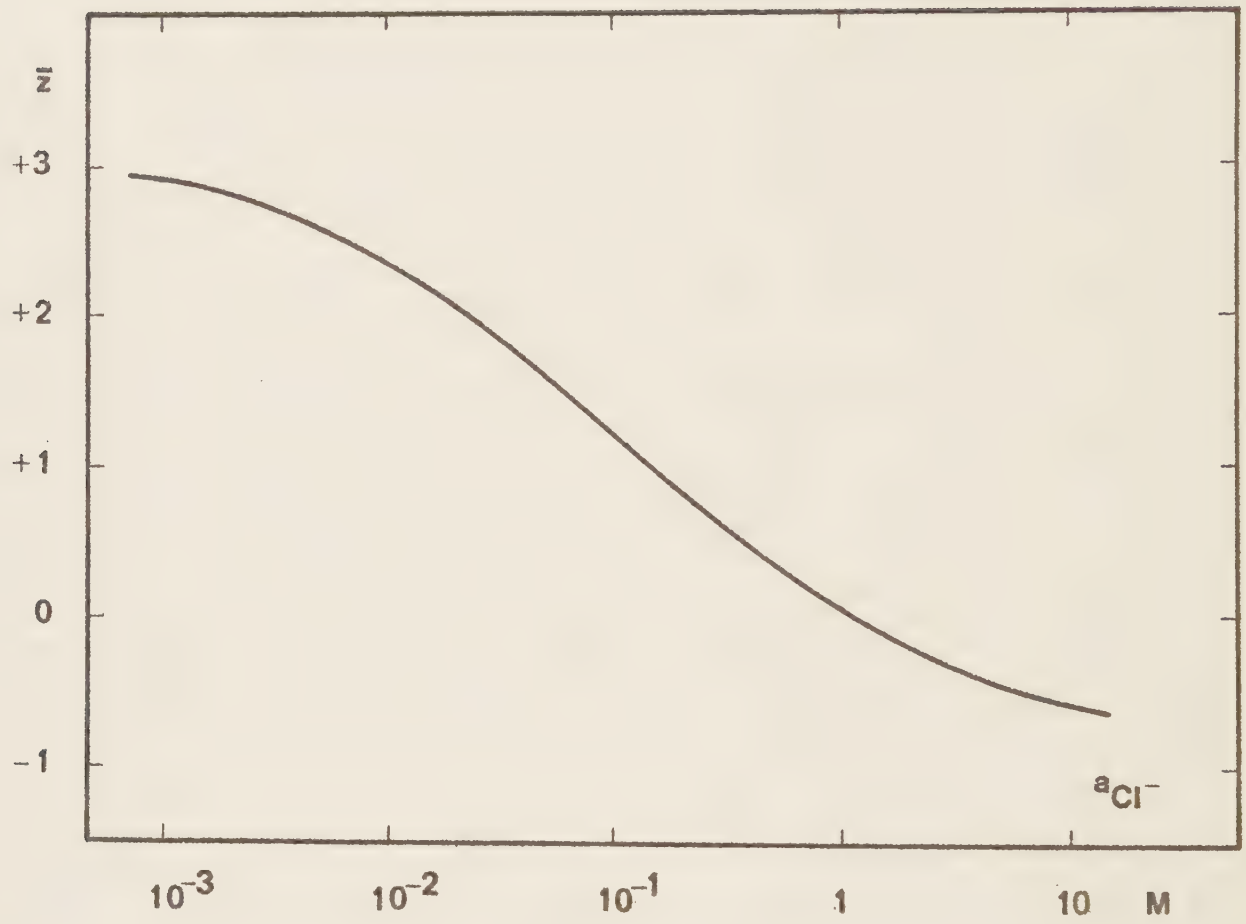


Figure 13 - Charge moyenne des complexes In $Cl_n^{(3-n)+}$ en fonction de l'activité des ions Cl^-

Nous avons calculé à partir de ces valeurs la charge moyenne des ions en fonction de l'activité de Cl^-, en supposant que les facteurs d'activité des ions de l'indium restaient voisins de 1, malgré la variation de force ionique de la solution. La figure 13 révèle un point isoélectrique pour une activité des ions Cl^- voisine de 1,1, c'est-à-dire pour une concentration de 1,3 ions-g/l, si l'on admet que $\gamma_{Cl^-} = \gamma_{HCl} = 0,86$.

L'électrophorèse constitue par son principe même une méthode directe pour déterminer le signe des espèces ioniques en présence. Lorsque plusieurs types d'ions coexistent, chacun d'eux se déplace dans le champ électrique selon sa mobilité propre. Les équilibres chimiques sont alors déplacés. Si les réactions chimiques sont suffisamment rapides par rapport à la vitesse de migration des ions, la séparation des espèces ioniques n'est plus possible et le déplacement électrophorétique dépend de la charge moyenne des ions.

Nos résultats sont en bon accord avec ceux de plusieurs auteurs. NELSON et al. [58] ont montré que l'adsorption de l'indium par une résine cationique devenait négligeable dans HCl > M, par suite de la diminution de la charge positive des ions. D'après JOERGENSEN [66,p.43], le complexe neutre $InCl_3(H_2O)_x$ serait l'espèce prédominante dans HCl M. Enfin KRAUS et al. [67] ont signalé que l'indium était retenu sur une résine anionique en milieu HCl > 2M, en raison de la formation d'espèces anioniques. Des résultats analogues ont été obtenus par JENTZSCH et FROTSCHER [68].

L'écriture de l'équilibre (6) suffit à expliquer la charge des complexes, mais elle ne rend pas compte de leur structure. En l'absence

de toute réaction d'hydrolyse ou de formation de complexes, l'indium existe vraisemblablement en solution aqueuse sous forme d'ions solvatés $[In(H_2O)_6]^{3+}$, la première sphère de coordination comprenant 6 molécules H_2O disposées aux sommets d'un octaèdre. Cette structure est permise par la sous-couche saturée d^{10}, la dimension et la charge de l'ion In^{3+}. En général l'ion Cl^- beaucoup plus gros et sphérique ne peut entrer en compétition avec le coordinat polaire H_2O. In (III) appartient cependant à la classe A définie par AHRLAND et al. [69], c'est-à-dire qu'il présente une affinité plus grande pour les "ligands" plus électronégatifs [70]. La pénétration des ions Cl^- dans la sphère de coordination et le remplacement successif des molécules H_2O, au fur et à mesure de l'augmentation de l'activité de Cl^-, conduisent aux complexes octaédriques de formule générale :

$$[In(H_2O)_{6-n}\,Cl_n]^{(3-n)^+} \quad , \quad n \leq 6$$

MAYDAN et MARCUS [71] ont confirmé l'existence de ces ions pour n = 1 à 4, dans HCl 0,1 M à 5 M. En solution chlorhydrique plus concentrée existeraient les ions correspondant à n = 5 et 6, mis en évidence par spectrométrie Raman [72]. On connaît aussi les composés cristallisés $A_2\,In(H_2O)\,Cl_5$ et $A_3\,InCl_6$ dans lesquels l'anion possède également la structure octaédrique. Un ion $InCl_4^-$, de structure tétraédrique, a été mis en évidence. Cet ion et l'acide correspondant $H\,In\,Cl_4$ sont les espèces responsables de l'extraction de l'indium par les solvants organiques [73], mais ils n'existent pas en solution aqueuse [72].

3. Le comportement électrophorétique de l'indium en solutions diluées et peu acides

En solution faiblement acide, l'hydrolyse des sels d'indium conduit à la formation de diverses espèces anioniques selon les réactions :

$$In(H_2O)_6^{3+} \rightleftharpoons In(H_2O)_{6-n}(OH)_n^{(3-n)+} + nH^+ \quad (7)$$

$$K_n = \frac{[In(H_2O)_{6-n}(OH)_n^{(3-n)+}]\ [H^+]}{[In(H_2O)_{6-n+1}(OH)_{n-1}^{(3-n+1)+}]}$$

L'existence de complexes polynucléaires contenant plusieurs atomes In n'est pas à envisager aux faibles concentrations d'indium. En présence d'ions Cl^- deux séries d'équilibres se superposent : la formation de complexes avec Cl^- et les réactions d'hydrolyse. Nous avons calculé la fraction molaire des espèces ioniques en fonction de la composition de la solution, en adoptant les valeurs suivantes des constantes d'équilibres :

réactions d'hydrolyse : $pK_1 = 4,4$; $pK_2 = 3,9$ [74]

formation de complexes : $pK_1 = -1,72$; $pK_2 = -0,92$ [75]

Ces valeurs sont relatives à une force ionique nulle. La validité du calcul repose sur les hypothèses suivantes :

- les solutions sont suffisamment diluées pour que les constantes indiquées puissent être utilisées.

- la superposition des équilibres ne modifie pas les valeurs de ces constantes.

- les activités sont assimilées aux concentrations.

espèces ioniques \ Activité H+ M	0,001	0,010	0,025	0,050	0,100
$In(H_2O)_6^{3+}$	0,96	1,00	1,00	1,00	1,00
$In(H_2O)_5OH^{2+}$	0,04	4.10^{-3}	$1,6.10^{-3}$	8.10^{-4}	4.10^{-4}
$In(H_2O)_4(OH)_2^{+}$	5.10^{-3}	5.10^{-5}	8.10^{-6}	2.10^{-6}	5.10^{-7}

Tableau IV : Fractions ioniques de l'indium en l'absence de formation de complexes.

Il ressort du tableau IV que les effets de l'hydrolyse sont négligeables aux pH inférieurs à 3. L'abondance des espèces ioniques en solution HCl dilué est indiquée dans le tableau V.

espèces ioniques \ molarité HCl	0,001	0,010	0,025	0,050	0,100
$In(H_2O)_6^{3+}$	0,96	0,64	0,39	0,21	0,09
$In(H_2O)_5OH^{2+}$	0,04	-	-	-	-
$In(H_2O)_5Cl^{2+}$	-	0,33	0,51	0,56	0,49
$In(H_2O)_4Cl_2^{+}$	-	0,03	0,10	0,23	0,42

Tableau V : Fractions ioniques de l'indium en solution HCl dilué

Aux concentrations inférieures à 0,025 M les ions non complexés prédominent, mais aux concentrations plus élevées la proportion des espèces complexes devient plus importante. Les courbes de la figure 9 permettent d'attribuer le pic le plus mobile aux ions $In(H_2O)_6^{3+}$. Par conséquent le pic A des électrophorèses à haute tension (fig. 11) représente les ions $In(H_2O)_5Cl^{2+}$ et $In(H_2O)_4Cl_2^{+}$, et la partie B les ions $In(H_2O)_6^{3+}$.

Ces espèces ioniques semblent suffisamment stables pour être séparées. Les ions B plus mobiles migrent vers la cathode, tandis que les ions A sont rapidement fixés par adsorption sur le papier de verre. Les équilibres chimiques tentent de se rétablir. Les ions B produits dans le pic A migrent vers la cathode et provoquent la diminution du pic A en fonction du temps, ainsi que la traînée entre A et B. Les ions A formés à partir de B se fixent sur le verre et ralentissent progressivement le déplacement de B.

Dans la solution HCl 0,001 M + KCl 0,024 M la composition ionique de l'indium est pratiquement la même que dans HCl 0,025 M, mais la diminution de l'acidité renforce l'adsorption des ions par échange cationique. Les ions $In(H_2O)_6^{3+}$ sont également fixés.

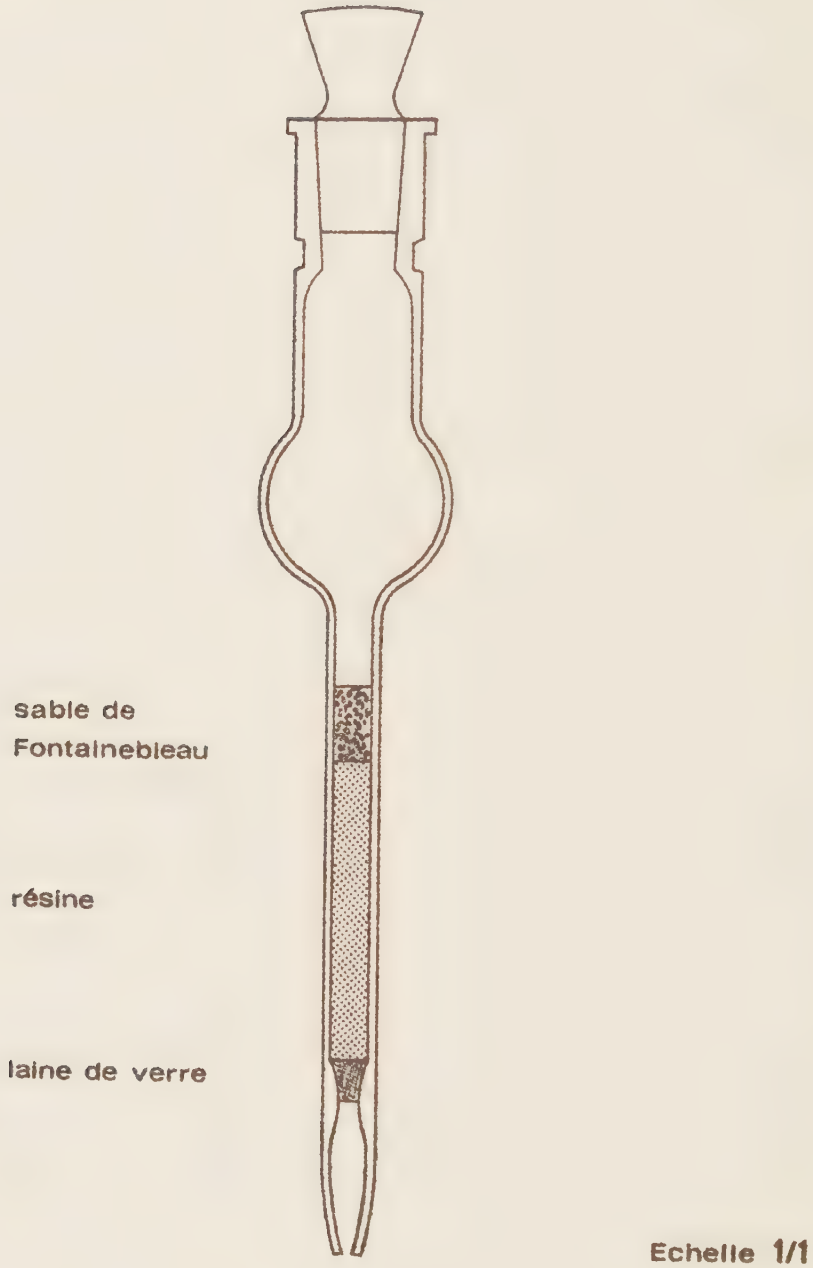


Figure 14 - Générateur de ^{113m}In

B. MULSION DE ^{113m}In

PARTIE EXPERIMENTALE

Le générateur est constitué par une petite colonne en verre Pyrex surmontée d'un réservoir destiné à recevoir la solution éluante (figure 14). 0,50 g de résine Dowex 1X8 (50-100 mesh, 42 % d'humidité) sous forme Cl^- est lavé avec HCl M, puis introduit dans la colonne. Pour éviter la formation de bulles d'air entre les grains, la colonne est préalablement remplie avec HCl M ; la résine se dépose par sédimentation. La hauteur de la résine atteint 40 mm. La colonne est chargée avec 1 à 2 µCi de ^{113}Sn oxydé à l'état de Sn(IV) par H_2O_2, d'activité spécifique 1 Ci/g , contenus dans 50 µl de HCl M. Au cours de cette opération il est important de ne pas contaminer la colonne, car ^{113}Sn fixé sur le verre se désorbe progressivement en cours d'élution et contamine l'éluat.

La colonne est abandonnée pendant 24 heures, pour permettre la diffusion de l'étain à l'intérieur des grains de la résine. Avant la première élution, du sable de Fontainebleau est ajouté au sommet de la colonne sur une hauteur de 1 cm, pour maintenir la résine en place. Cette précaution s'est avérée indispensable, car l'introduction de la solution éluante dans le réservoir provoque l'agitation de la résine; ^{113}Sn se répartit sur l'ensemble de la colonne, et le pic d'élution de ^{113m}In s'en trouve élargi.

La colonne est éluée successivement par des solutions chlorhydriques de concentration croissante, avec un débit de 0,5 cm^3/mn. A chaque changement de concentration, la colonne est rincée avec la nouvelle

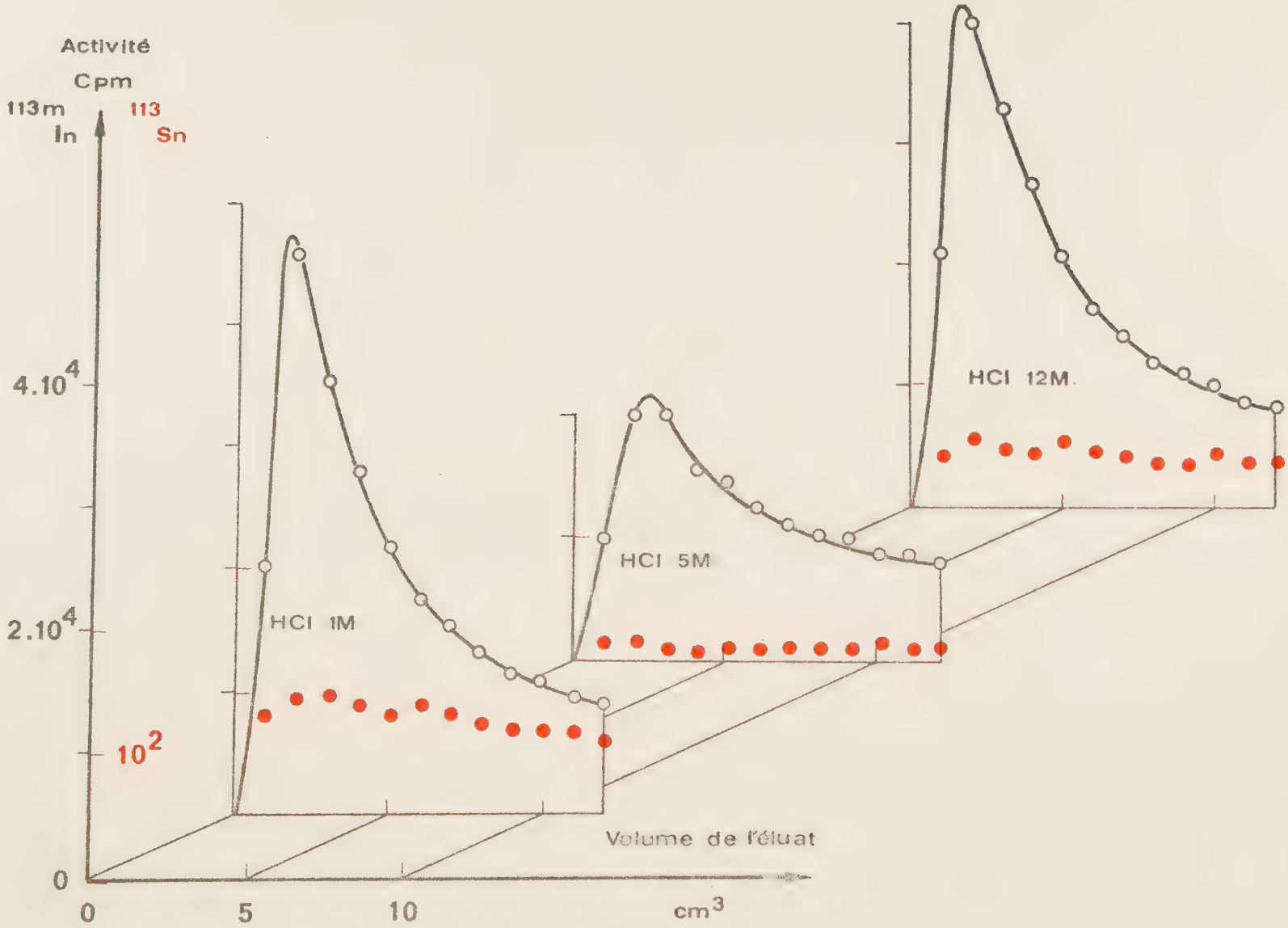


Figure 15 - Générateur Dowex-1X8 - Courbes d'élution

solution, puis abandonnée pendant 24 h pour que l'équilibre de partage puisse se rétablir en fonction des nouvelles conditions ; simultanément ^{113m}In se reforme. L'effluent est recueilli par fractions de 1 cm^3, dont les activités sont mesurées à l'aide d'un cristal-puits Na I(Tl) associé à un ensemble de comptage.

Si $A_{n,t}$ et $A_{n,\infty}$ représentent les activités de la n-ième fraction respectivement à l'instant t après le début de l'élution et après rétablissement de l'équilibre radioactif ($t = \infty$), l'activité $A_{n,o}$ de ^{113m}In est :

$$A_{n,o} = (A_{n,t} - A_{n,\infty})\, e^{\lambda t} + A_{n,\infty}$$

λ est la constante radioactive de ^{113m}In.

La contamination de ^{113m}In par ^{113}Sn est exprimée par le rapport $\frac{A_{n,\infty}}{A_{n,o}}$.

Les résultats sont ensuite corrigés pour tenir compte de la décroissance de ^{113}Sn. La pureté radiochimique de l'éluat est contrôlée par spectrométrie γ. On vérifie ainsi l'absence de toute impureté radioactive autre que ^{113}Sn.

RESULTATS ET DISCUSSION

Le profil des courbes d'élution de ^{113m}In dépend de la concentration en HCl. Lorsque la concentration croît de 1 à 12 M, on observe d'abord un étalement et le pic d'élution atteint sa plus petite hauteur vers HCl 4 à 5 M ; la courbe reprend l'aspect initial pour HCl 12 M (fig. 15). La courbe d'élution de l'étain se traduit par une traînée continue sans

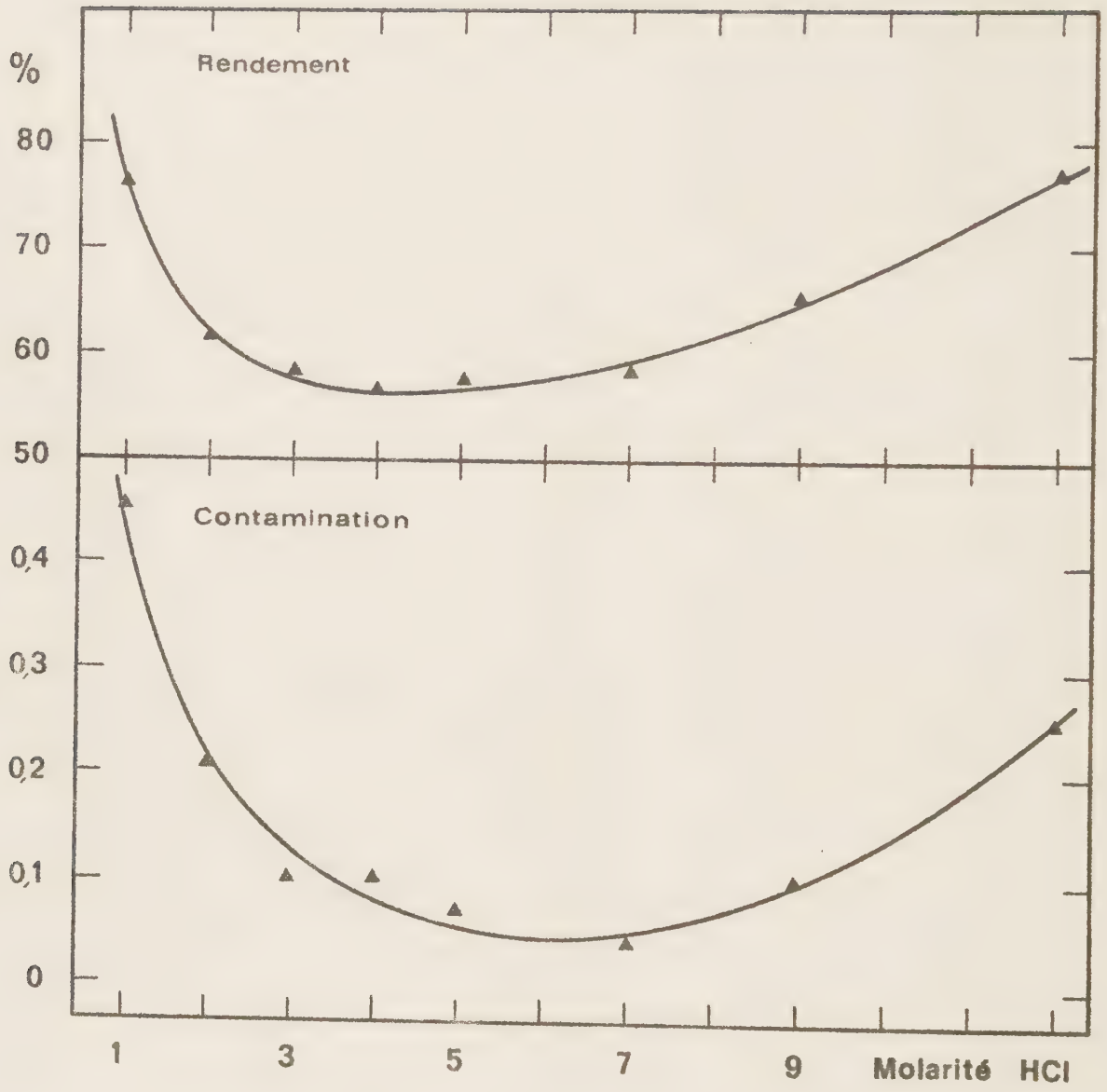


Figure 16 - Générateur Dowex-1X8 - Rendement en ^{113m}In et contamination de ^{113m}In par ^{113}Sn

maximum. La quantité d'étain éluée est minimale pour HCl 6M.

Les caractéristiques pratiques importantes d'un générateur sont le rendement R et la contamination C de ^{113m}In. Nous les exprimons de la manière suivante :

$$R = \frac{\text{activité de } ^{113m}In \text{ dans } 12\,cm^3 \text{ d'éluat}}{\text{activité totale disponible dans le générateur}}$$

$$C = \frac{\sum_{n=1}^{n=12} A_{n,\infty}}{\sum_{n=1}^{n=12} A_{n,o}}$$

Les valeurs de R et de C, traduites sur la figure 16, montrent que R passe par un minimum pour HCl 4-5 M, tandis que C devient minimal vers HCl 6M. Pour HCl < M ces deux grandeurs augmentent très rapidement : plus de 95 % de ^{113m}In sont élués dans 12 cm^3 de HCl 0,1 M mais la contamination atteint 50 %.

Ces résultats s'interprètent, au moins qualitativement, par les lois générales de l'élution. Ils sont en bon accord avec ceux de NELSON et al. [62] reproduits sur la figure 7 : les coefficients de partage de In (III) et Sn (IV) passent par un maximum pour HCl 4-5 M et HCl 6M respectivement, et diminuent rapidement pour HCl < M. Entre 1 et 12 M, $P^{o}_{Sn(IV)}$ reste très supérieur à $P^{o}_{In(III)}$. Les valeurs de P^{o}_{In} données par NELSON et al. permettent de calculer le volume d'apparition V_{In} du maximum de la courbe d'élution :

$$V_{In} = V_i + m_o P^{c}_{In}$$

V_i = 0,7 cm^3 est le volume interstitiel augmenté du volume mort au bas de la colonne ; m_o = 0,29 g est la masse de résine sèche.

Molarité HCl	P^o_{In} (cm^3/g de résine sèche)	V_{In} calculé (cm^3)	V_{In} expérimental (cm^3)
1	10	3,6	1,7
2	20	6,5	2,2
5	23	7,3	2,5
8	15	5,0	2,0
12	7	2,7	1,7

TABLEAU VI

Les valeurs expérimentales sont inférieures aux valeurs calculées, mais l'ordre de grandeur est respecté : ^{113m}In obéit aux règles de partage établies pour l'indium. On note cependant quelques écarts :

- la forme des courbes d'élution diffère du profil théorique par sa dissymétrie et par une importante traînée. Au pic d'élution se superpose un fond continu dû à la régénération de ^{113m}In à partir de son parent.

- le rendement d'élution de ^{113m}In est inférieur à 1. ^{113m}In est formé à l'intérieur des grains de résine et diffuse vers la solution. Pendant la diffusion l'indium décroît avec sa période propre et l'activité totale de ^{113m}In dans la solution interstitielle est inférieure à l'activité

de ^{113}Sn. Le rendement est conditionné par les phénomènes de diffusion.

La connaissance des affinités d'un échangeur pour deux éléments parent-descendant est insuffisante pour prévoir les caractéristiques d'un générateur, puisqu'il intervient la cinétique des échanges. En pratique, on améliore les rendements en utilisant des résines à grains plus fins.

Nature des espèces ioniques

En solution chlorhydrique concentrée, l'étain est retenu sur la résine sous forme de complexes anioniques $SnCl_5(H_2O)^-$ et $SnCl_6^{2-}$. Cette dernière forme a été confirmée récemment par spectrométrie Mössbauer [76] : en solution HCl 6M, le déplacement isomérique de Sn (IV) fixé sur une résine anionique est identique à celui de $(NH_4)_2SnCl_6$ cristallisé dont la structure octaédrique est bien établie. Contrairement à d'autres éléments trivalents formant des complexes MCl_4^-, tels Au (III), Fe (III), Ga (III), Tl (III), et malgré la stabilité des complexes anioniques de In (III), cet élément est mal retenu par la résine. On peut en conclure avec KRAUS et al. [67] que la forme $InCl_4^-$ est relativement rare. L'indium existerait surtout sous la forme $InCl_6^{3-}$, par analogie avec Ir (III) également peu adsorbé, dont la structure $IrCl_6^{3-}$ est connue. Des travaux plus récents de CHU et al. [77] sur le partage des complexes MCl_4^- ont montré que l'affinité d'une résine anionique dépendait surtout des interactions ioniques dans les deux phases : l'indium existerait sous la forme hydratée $InCl_4(H_2O)_2^-$ fortement sollicitée par la phase aqueuse [65, p.90].

Conditions optimales d'élution du générateur Dowex-1X8

L'élution par HCl M fournit une solution de ^{113m}In d'activité spécifique élevée, principalement dans les premières fractions de l'éluat : 5 cm^3 contiennent 58 % de l'indium avec une contamination de 0,2 %.

Avec HCl 5-7 M, le rendement est diminué mais la pureté radiochimique est meilleure : 31 % de ^{113m}In sont élués dans 5 cm^3 avec une contamination de 0,06 %.

CHAPITRE III

LES RESINES COMPLEXANTES

Les résines complexantes sont des échangeurs d'ions dont les groupements fonctionnels sont capables de former des complexes avec certains cations métalliques. Elles réunissent donc les avantages de deux procédés analytiques : la formation de complexes métalliques et leur extraction dans une deuxième phase non miscible.

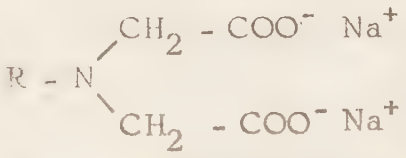
Les éléments complexés sont fortement liés : l'énergie de liaison atteint 15 à 25 kcal/mole, alors que l'attraction électrostatique dans les résines ordinaires correspond à 2-3 kcal/mole. L'affinité est donc essentiellement déterminée par les interactions chimiques et dépend directement de la stabilité des complexes. L'ordre d'affinité d'une résine complexante pour différents cations suit sensiblement l'ordre de stabilité des complexes que forment ces cations en solution avec des agents complexants possédant un groupement actif analogue à celui de la résine. La sélectivité repose sur la différence de stabilité des complexes. Elle est supérieure à celle des échangeurs ordinaires, puisque la variation d'énergie libre est plus grande pour l'échange de deux éléments complexés que pour deux ions fixés uniquement par des forces électrostatiques.

Plusieurs types de résines complexantes ont été élaborés, mais beaucoup de ces produits, bien que manifestant des propriétés com-

plexantes pour certains cations, sont d'un intérêt trop limité pour être utilisés en pratique. Trois résines seulement ont été commercialisées : ce sont les résines à groupements carboxylate, aminodiacétate et phosphonate.

Les résines étudiées : Chelex 100 et Bio-Rex 63*

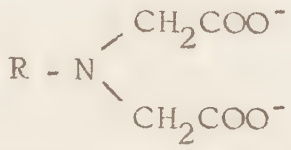
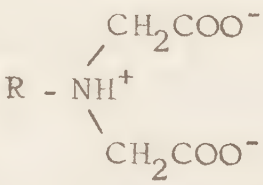
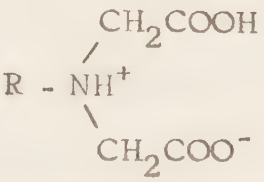
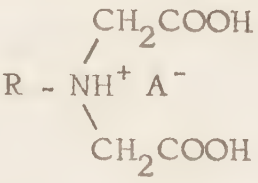
Ces résines sont constituées par un réseau macromoléculaire, produit par la copolymérisation de styrène et de divinylbenzène, sur lequel sont fixés les groupements fonctionnels complexants. La neutralité électrique est assurée par un cation échangeable.

Résine	groupement fonctionnel	Formule (sous forme sodium)	Capacité méq./g (résine sèche)
Chelex 100	aminodiacétate		2,9
Bio Rex 63	phosphonate		6,6

Les groupements fonctionnels ont des propriétés d'acide faible : les constantes d'acidité de la résine aminodiacétate sont $pk_1 = 2,8$

* Bio-Rad Laboratories, Richmond (Californie)

et pk_2 = 8 [78]. Les formes non complexes sont hydrolysées et la structure dépend du pH de la solution. Pour la résine Chelex 100 existent les formes suivantes [79] :

pH	Structure
12,30	
7,41	
3,99	
2,21	

La capacité n'est pas une grandeur intrinsèque : elle dépend du pH mais aussi de l'élément adsorbé. Elle est plus faible pour les alcalins que pour les métaux complexés : les groupements fonctionnels étant ionisés, les propriétés sont analogues à celles d'une résine sulfonate.

La capacité est au contraire importante pour les cations formant des complexes stables, car la résine n'étant pas ionisée il n'existe pas de "potentiel de Donnan" pour s'opposer à la pénétration du soluté : en solution M il y a autant de cuivre fixé sur les groupements aminodiacétate que d'ions Cu^{2+} ayant pénétré dans les grains par équilibre de Donnan [80].

Ces phénomènes, caractéristiques des résines complexantes, n'interviennent cependant pas aux très faibles concentrations des indicateurs radioactifs et seule la stabilité des complexes détermine le partage de l'élément.

A. PARTAGE DE In (III) et Sn (IV)

1. Technique expérimentale

Les coefficients de partage sont mesurés en fonction du pH de la solution en équilibre avec la résine. La solution (HCl + KCl) ou (HNO_3 + KNO_3), de force ionique constante, contient 1,00 ion-g/l d'ions Cl^- ou NO_3^-. La concentration de l'indium marqué avec ^{114m}In est 10^{-6} à 2.10^{-6} M, tandis que celle de l'étain est portée à 10^{-4} M au moyen de chlorure stanneux inactif ajouté à la solution de ^{113}Sn. Cette dernière mesure a été prise pour éliminer les effets de l'adsorption sur les parois des récipients. Sn (II) est oxydé en Sn IV par l'eau oxygénée. Des solutions fraîches sont préparées avant chaque série d'expériences.

Les résines Chelex 100 (100-200 mesh) et Bio-Rex 63 (50-100 mesh) sont converties sous forme acide par HCl 2M, puis soigneusement lavées à l'eau désionisée. Les résines sous forme Na^+ s'hydrolyseraient en cours d'expérience en provoquant une importante augmenta-

tion du pH de la solution.

Le pH des solutions est mesuré avec une électrode de verre ; un pont de KNO_3 dans de l'agar-agar sépare la solution d'une électrode de référence au calomel/KCl saturé et évite l'introduction d'ions Cl^-. L'ensemble est convenablement étalonné au moyen de solutions tampons. Après lecture du pH, on prélève 1 cm^3 de la solution et on en détermine le taux de comptage avant l'échange. L'équilibre est réalisé dans des flacons de polyéthylène de 25 cm^3 à bouchon vissé, contenant une quantité pesée (de l'ordre de 100 mg) de résine humide. On ajoute la solution, à raison de 10 cm^3 pour 100 mg. Les flacons sont agités pendant 24 heures. Après échange, les deux phases sont séparées ; la solution est centrifugée et la radioactivité est mesurée sur un prélèvement de 1 cm^3. On détermine le pH final. La totalité du matériel (y compris les pipettes) est en polyéthylène ou en polypropylène afin d'éviter les pertes de radioactivité par adsorption.

2. Résultats

En règle générale, les mesures effectuées avec l'indium ont toujours été plus reproductibles que celles relatives à l'étain et les points expérimentaux sont beaucoup mieux groupés dans le premier cas. Cette différence est essentiellement due à l'hydrolyse de l'étain aux pH étudiés. En solution décimolaire l'hydroxyde stannique précipite à partir de pH 0,5 ; d'abord colloïdal, le précipité évolue lentement et coagule. Cette évolution est ralentie en solution plus diluée. Les solutions 10^{-4} M,

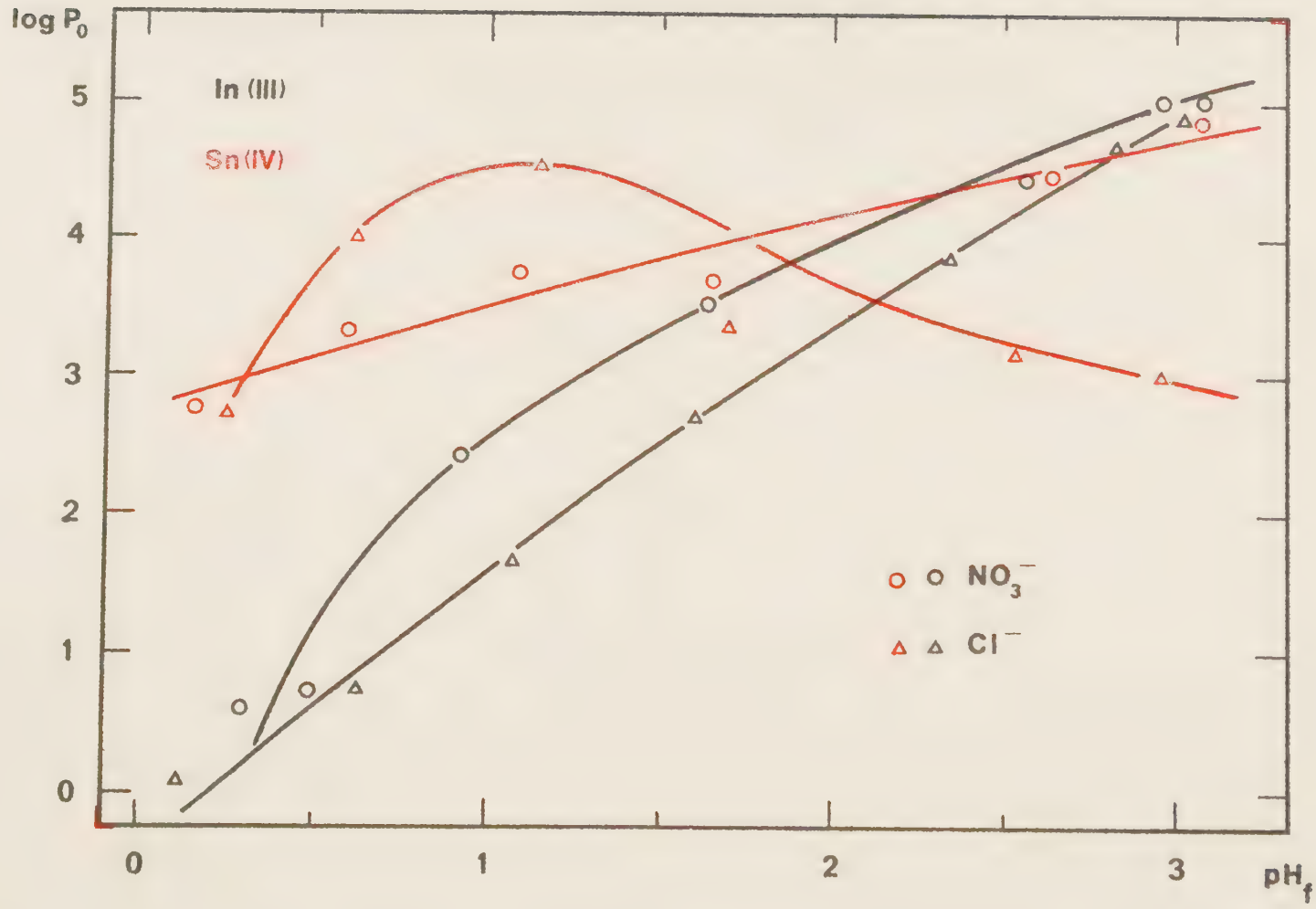


Figure 17 - Partage de In (III) et Sn (IV) entre la résine Chelex 100 et les solutions (HNO_3 + KNO_3)M et (HCl + KCl)M

fraîchement préparées avant chaque série d'expériences, demeurent apparemment limpides après 24 heures, mais une centrifugation rapide précipite l'hydroxyde stannique et confirme sa présence sous forme de particules colloïdales.

La séparation de l'échangeur sera donc une première source d'erreurs expérimentales. Une centrifugation trop énergique sépare l'hydroxyde en suspension et diminue l'activité spécifique de la solution. La valeur du coefficient de partage calculée d'après ces données serait trop élevée. Des essais à blanc ont permis de déterminer les conditions optimales pour séparer les deux phases, ainsi que la correction à apporter aux valeurs expérimentales. Une deuxième cause d'erreur réside dans l'adsorption de l'hydroxyde sur les parois des récipients. Les résultats bruts ont également été corrigés.

Les coefficients de partage sont exprimés en cm^3/g de résine sèche sous forme acide en fonction du pH final de la solution.

Résine Chelex 100

Les résultats sont représentés sur la figure 17. La résine présente une forte affinité pour Sn (IV), même en milieu acide, tant en présence d'ions Cl^- que NO_3^-. On note toutefois une nette diminution de l'affinité vers pH 0 et en solution plus acide $P^\circ_{Sn(IV)}$ décroît rapidement. Le coefficient de partage de In (III) diminue régulièrement lorsque la solution devient plus acide. Il est plus élévé en présence d'ions NO_3^- qu'en solution d'ions Cl^-, mais vers pH 0,5 la différence s'atténue. A pH 0, $P^\circ_{In(III)}$ est inférieur à 1 cm^3/g, quelle que soit la composition ionique de la solution.

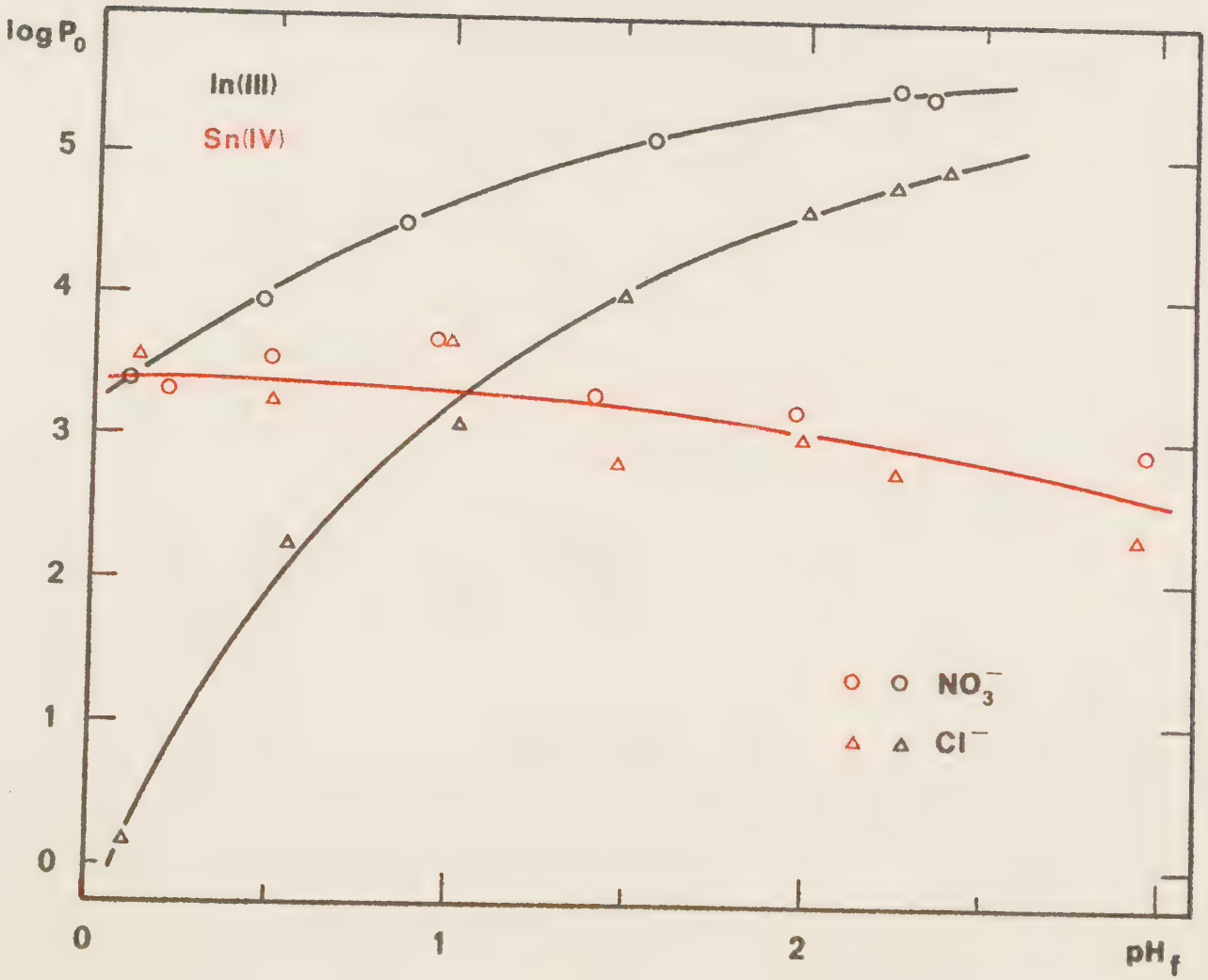


Figure 18 - Partage de In (III) et Sn (IV) entre la résine Bio-Rex 63 et les solutions (HNO_3 + KNO_3)M et (HCl + KCl)M

Résine Bio-Rex 63

Lorsque le pH varie de 0 à 3, $P^{\circ}_{Sn(IV)}$ reste sensiblement constant et égal à 3.10^3 cm^3/g, quel que soit le sel de fond (figure 18). L'affinité de la résine pour In (III) décroît en même temps que le pH. Cette variation est plus importante en présence de Cl^- qu'avec NO_3^-. L'effet des ions Cl^- est plus marqué pour cette résine que pour la résine aminodiacétate. En solution HNO_3 M, l'affinité des groupements phosphonates pour l'indium reste importante ($P^{\circ}_{In} = 3.10^3$ cm^3/g), tandis qu'elle devient nulle en solution HCl M.

Les ions Cl^- de la solution constituent un deuxième agent complexant, dont l'action s'oppose à celle des groupements phosphonates. Ils augmentent l'affinité de la solution pour In(III) et réduisent de ce fait l'affinité apparente de la résine pour cet élément.

3. Conclusions

Les possibilités de mulsion de ^{113m}In se déduisent des figures 17 et 18.

Chelex 100

Le rapport $P^{\circ}_{Sn}/P^{\circ}_{In}$ croît quand le pH diminue ; il augmente également en présence de Cl^-. Les conditions optimales d'élution sont réunies pour pH 0,3 : le rapport $P^{\circ}_{Sn}/P^{\circ}_{In}$ est suffisamment élevé ($\sim 2.10^3$) pour permettre une bonne séparation et P°_{In} est assez petit (~ 1 cm^3/g) pour que ^{113m}In soit élué avec peu de solution. L'élution

pourra se faire aussi bien avec HCl que HNO_3 0,5 M, puisqu'au pH correspondant l'influence des ions Cl^- est négligeable.

Bio-Rex 63

Le rapport $P^\circ_{Sn}/P^\circ_{In}$ est une fonction croissante de l'acidité, mais il n'atteint une valeur suffisamment élevée qu'en solution Cl^-. En pratique on pourra éluer un générateur de ^{113m}In par HCl M ; dans ce cas $P^\circ_{Sn} = 3.10^3$ cm^3/g et $P^\circ_{In} < 1$ cm^3/g.

B. LES GENERATEURS DE ^{113m}In

1. Préparation

Le mode de préparation a été décrit plus haut à propos de la résine anionique. Les modifications suivantes ont été apportées : 1,0 g de résine Chelex 100 (100-200 mesh) ou Bio-Rex 63 (50-100 mesh), sous forme Na^+ à 70 % d'humidité, est lavé avec HCl 0,1 M. L'hydrolyse de la résine se traduit par un changement de coloration et une forte diminution de volume. Après lavage avec 50 cm^3 de HCl 0,1 M, la hauteur de la colonne de résine se stabilise à 38 mm. La colonne est chargée avec 10 µCi de ^{113}Sn dans HCl 0,1 M et éluée par fractions de 0,5 cm^3.

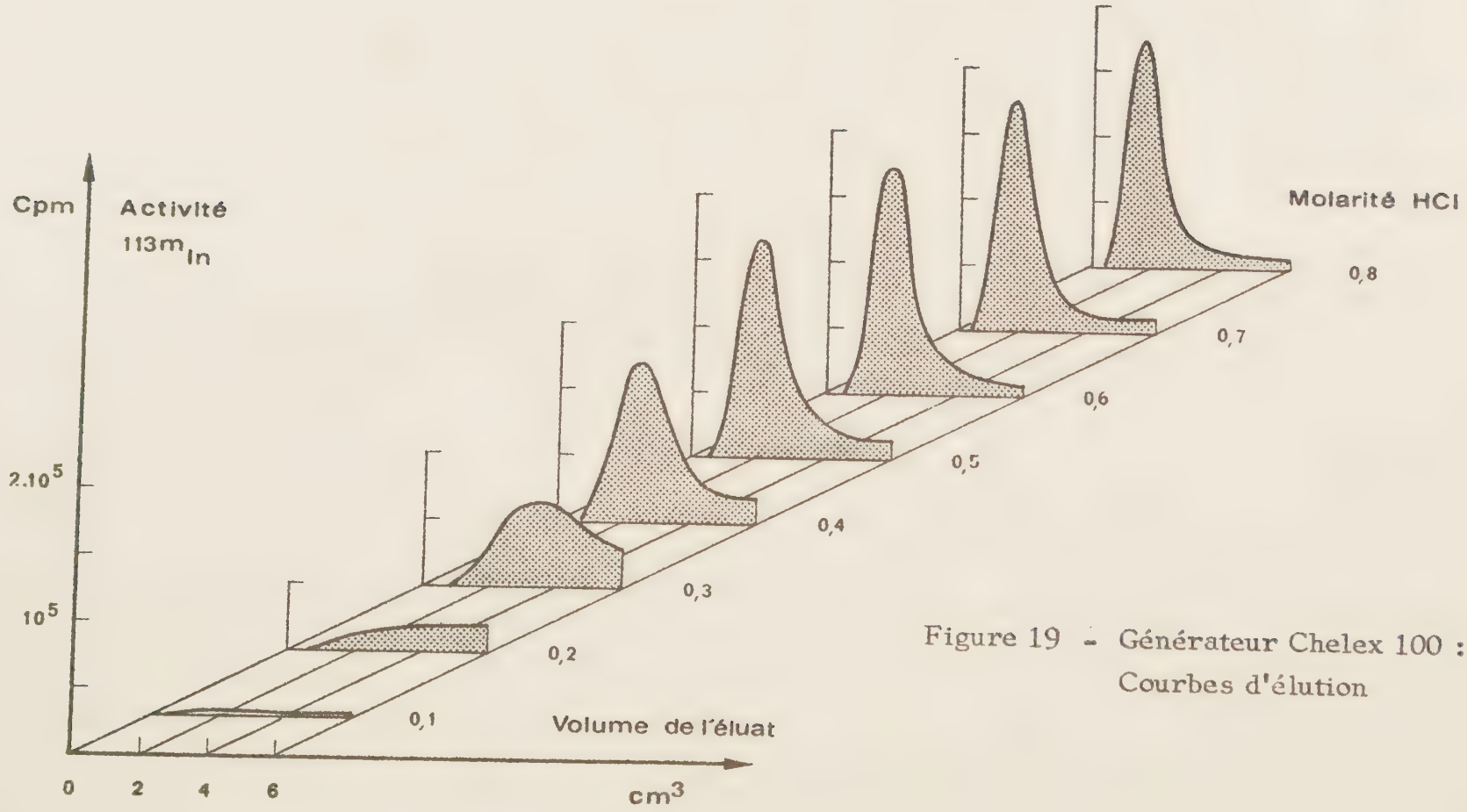


Figure 19 - Générateur Chelex 100 : Courbes d'élution

2. Résultats

a) Chelex 100

Le générateur est élué avec des concentrations croissantes de HCl. La figure 19 montre l'aspect des courbes d'élution de ^{113m}In lorsque la concentration de HCl varie de 0,1 à 0,8 M. Les pics augmentent régulièrement et tendent vers une hauteur limite, en même temps que diminue le volume correspondant au maximum d'activité. Pour HCl $\geq$ 0,5 M le pic est bien résolu. Il est prolongé par une queue due à ^{113m}In formé en cours d'élution. L'étain apparaît sous la forme d'une traînée dont l'importance croît avec la concentration de l'acide. Nous reportons dans le tableau suivant les activités de ^{113m}In et ^{113}Sn élués dans les 3 premiers cm^3 de l'éluat en % de l'activité totale des nucléides dans le générateur.

Molarité HCl	% activité ^{113m}In	% activité ^{113}Sn
0,1	1,4	4.10^{-4}
0,2	4,4	6.10^{-4}
0,3	26,4	8.10^{-4}
0,4	61,9	$1,1.10^{-3}$
0,5	75,8	$1,3.10^{-3}$
0,6	82,7	$8,2.10^{-3}$
0,7	83,5	0,12

TABLEAU VII

Au-delà de 0,8 M l'activité de ^{113}Sn dans l'éluat est trop importante pour que le générateur soit utilisable en pratique. La contamination de ^{113m}In par ^{113}Sn passe par un minimum pour HCl 0,4-0,5 M.

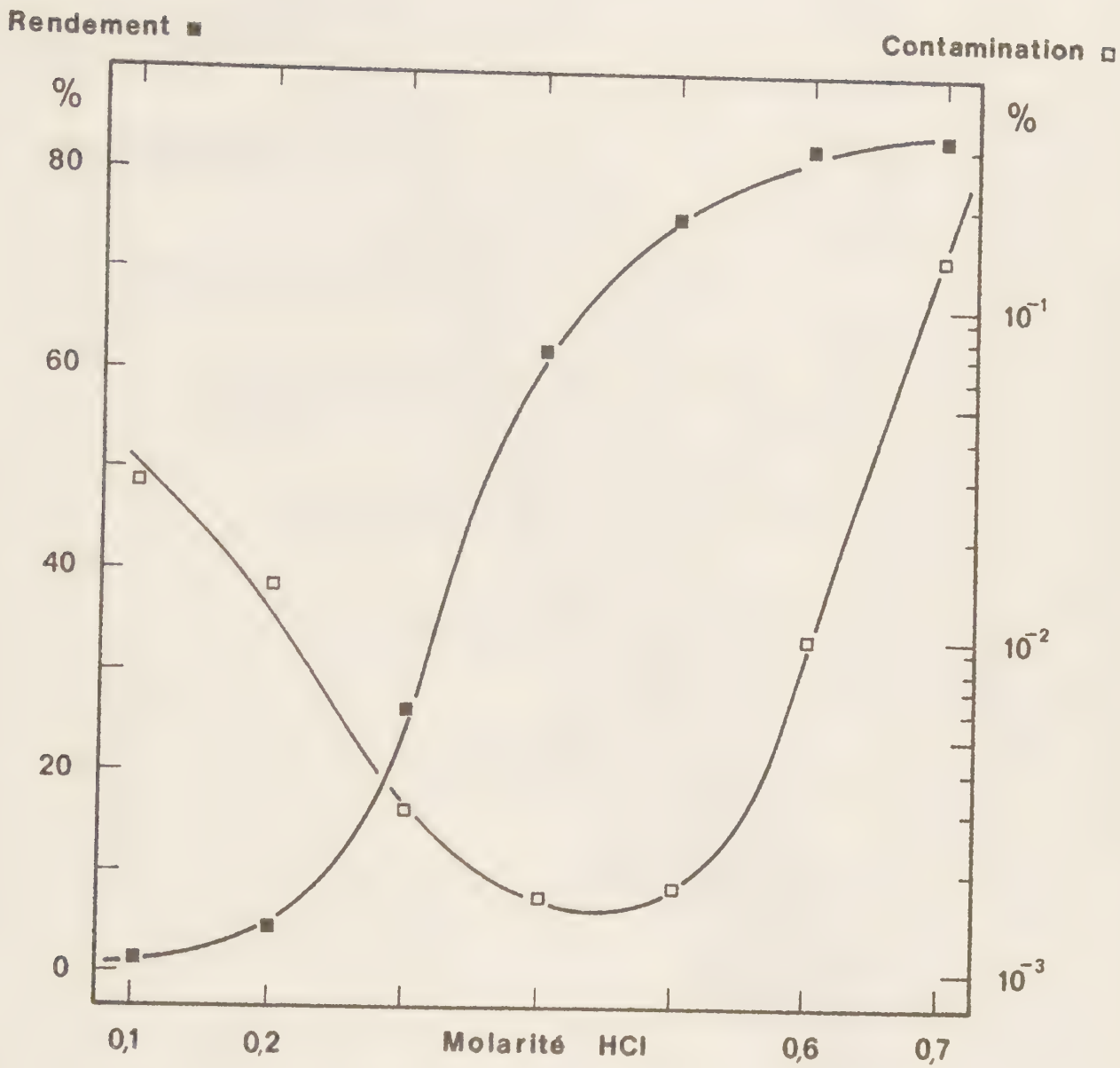


Figure 20 - Générateur Chelex 100 : Rendement et contamination de ^{113m}In élué dans 3 cm^3 de HCl

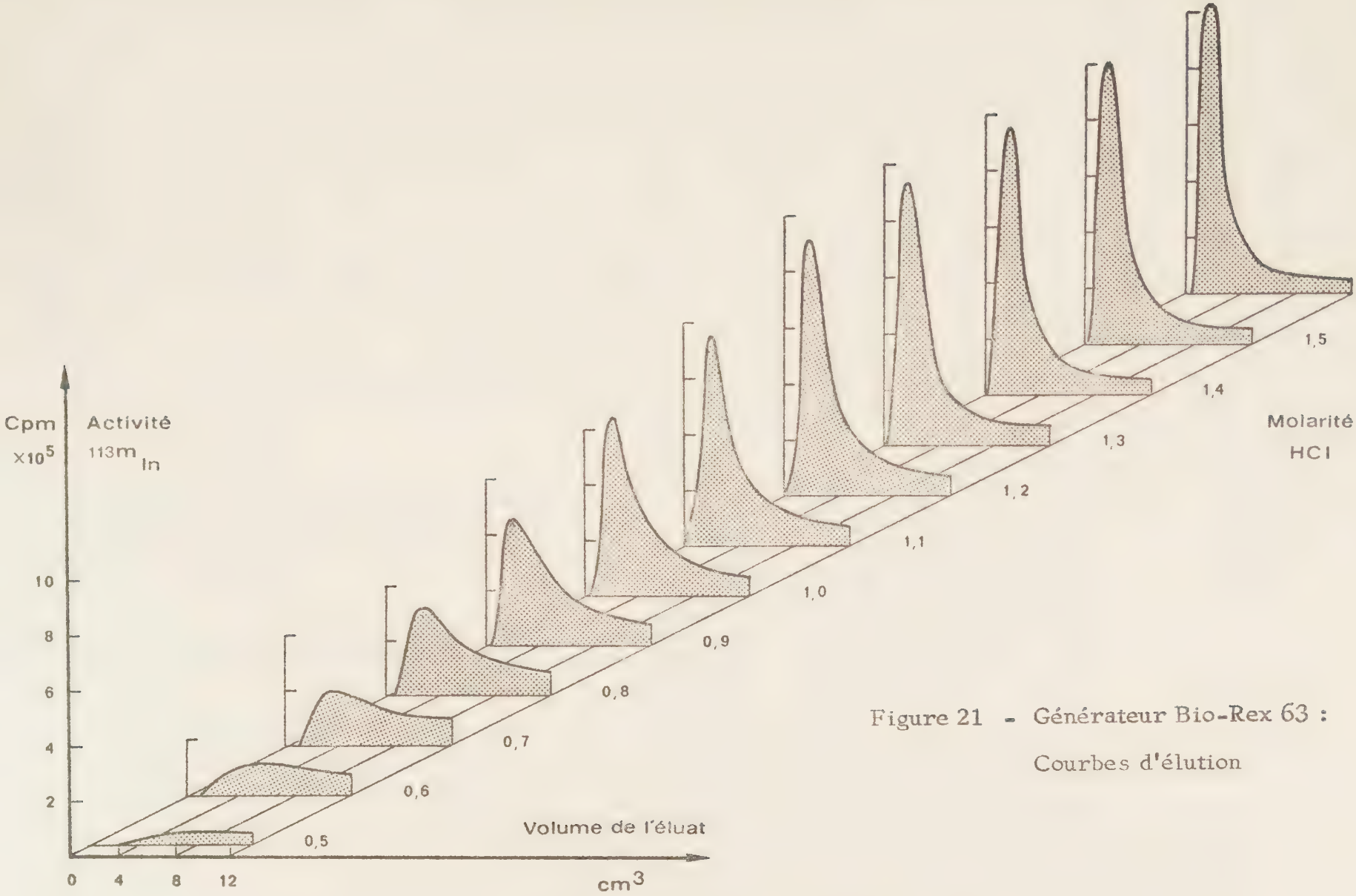


Figure 21 - Générateur Bio-Rex 63 :
Courbes d'élution

Les conditions optimales d'élution se déduisent de la figure 20 : 62 à 76 % de l'indium sont élués dans 3 cm^3 HCl 0,4 - 0,5 M et la contamination ne dépasse pas 2.10^{-3} %.

b) Bio-Rex 63

Les courbes correspondant à l'élution de ce générateur par HCl sont reproduites sur la figure 21. L'évolution est analogue à celle observée avec la résine Chelex 100, mais une acidité plus forte est nécessaire pour obtenir les rendements précédents. Aucune trace de ^{113}Sn n'est décelable dans l'éluat aux concentrations inférieures à 1 M. Les proportions de ^{113m}In et de ^{113}Sn recueillies dans les 3 premiers cm^3 d'éluat sont indiquées dans le tableau suivant :

HCl	% activité ^{113m}In	% activité ^{113}Sn
0,1 à 0,4	< 0,1	
0,5	1,1	
0,6	5,6	
0,7	13,3	
0,8	22,8	
0,9	34,5	
1,0	46,0	$< 10^{-4}$
1,1	58,1	10^{-3}
1,2	64,5	3.10^{-3}
1,3	71,4	3.10^{-3}
1,4	76,0	4.10^{-3}
1,5	81,9	$4,5.10^{-3}$
1,6	83,2	$7,9.10^{-3}$
1,7	86,4	$1,4.10^{-2}$
1,8	85,5	$1,8.10^{-2}$
1,9	87,4	$2,7.10^{-2}$
2,0	88,6	4.10^{-2}

TABLEAU VIII

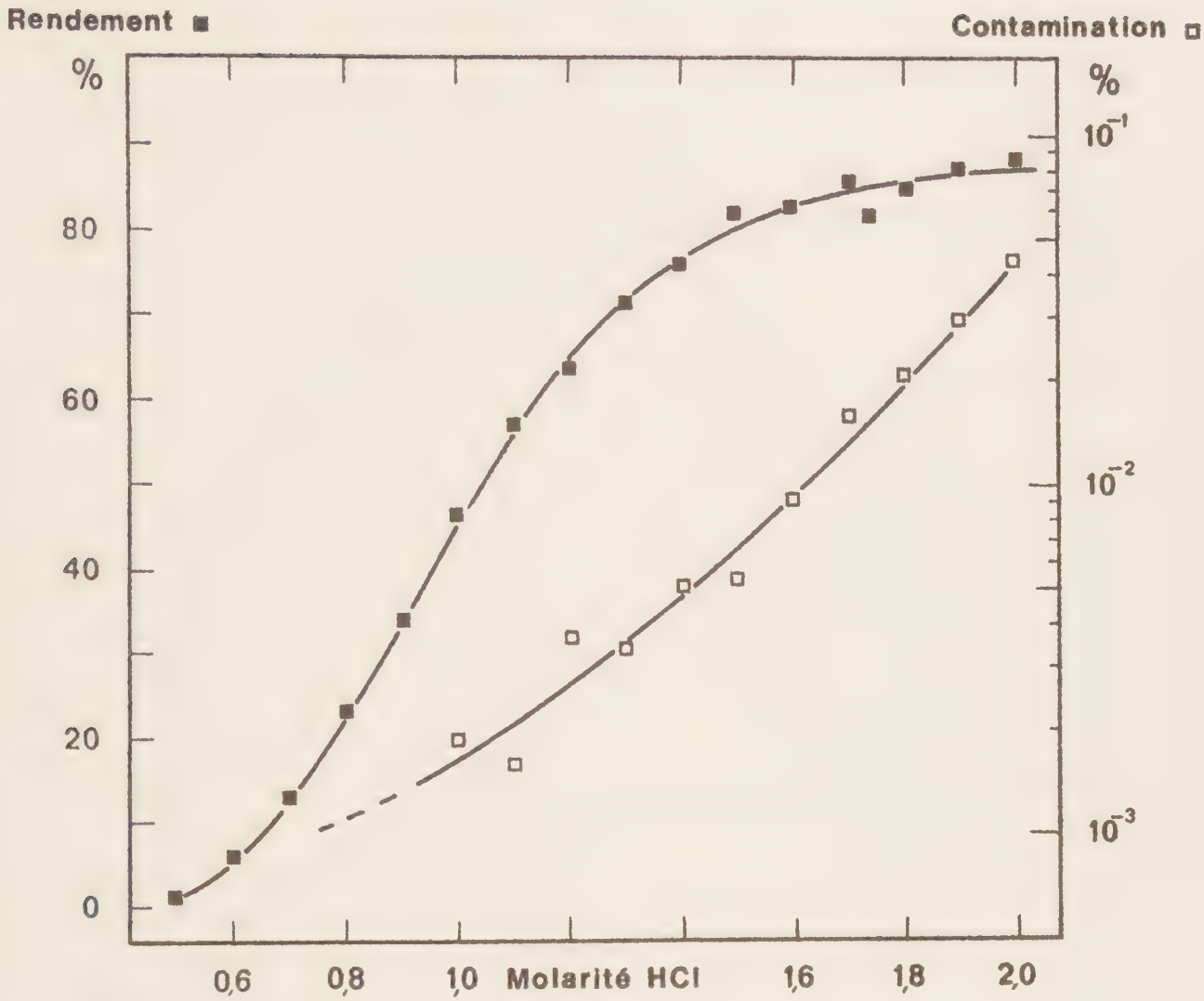


Figure 22 - Générateur Bio-Rex 63 : Rendement et contamination de ^{113m}In élué dans 3 cm^3 de HCl

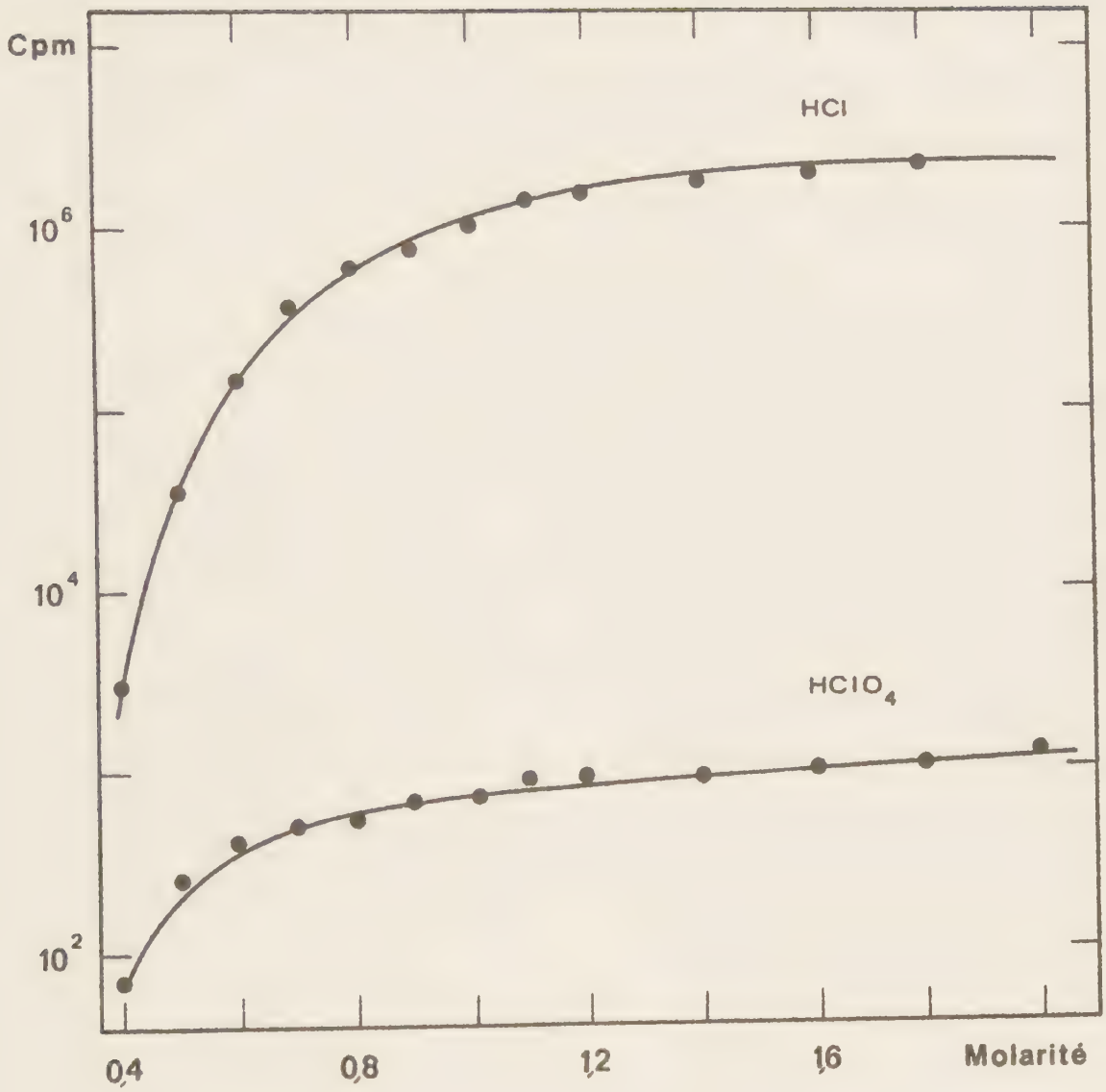


Figure 23 - Générateur Bio-Rex 63

Activité de ^{113m}In dans 3 cm^3 d'éluat

Les quantités de ^{113m}In et ^{113}Sn éluées augmentent régulièrement avec la concentration de l'acide. La contamination de ^{113m}In par ^{113}Sn est inférieure à 10^{-3} % avec HCl 1,0 M mais elle croît sensiblement aux concentrations plus élevées (fig. 22). On élue 46 à 58 % de l'indium dans 3 cm^3 de HCl 1,0 à 1,1 M avec une contamination inférieure à 2.10^{-3} %.

Nous avons mis en évidence le rôle des ions Cl^- en éluant un même générateur successivement avec des solutions d'acide perchlorique et chlorhydrique de mêmes concentrations. L'étain n'est pas élué aux concentrations inférieures à 1,0 M. Aux concentrations plus élevées, le comportement n'est pas modifié en milieu $HClO_4$, alors qu'avec HCl la quantité d'étain éluée augmente. L'élution de l'indium est représentée sur la figure 23. La fraction de ^{113m}In recueillie dans 3 cm^3 de $HClO_4$ croît légèrement avec la concentration de l'acide mais reste inférieure à celle éluée avec HCl. On n'élue que 0,06 % de l'activité avec $HClO_4$ 2M. En milieu chlorhydrique le rendement est multiplié par un facteur 10^3.

CHAPITRE IV

LES ECHANGEURS MINERAUX

L'utilisation des résines organiques est limitée par leur faible stabilité thermique et leur décomposition sous l'action des rayonnements ionisants. Des besoins nouveaux, surtout créés par la chimie nucléaire, ont entraîné le développement d'échangeurs inorganiques, plus résistants aux agents physiques, et doués d'une capacité d'échange permettant leur utilisation en chimie préparative [81]. Les échangeurs actuellement utilisés comprennent :

- le groupe des aluminosilicates, auquel appartiennent les zéolithes artificielles.

- les sels d'hétéropolyacides (molybdophosphate, molybdoarséniate, tungstophosphate d'ammonium).

- les oxydes hydratés et les sels insolubles de certains métaux (zirconium, titane, thorium).

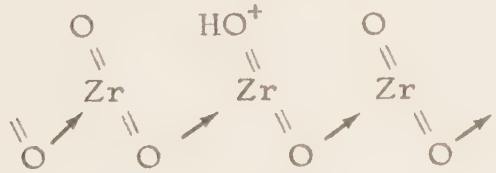
Une étude détaillée de ces échangeurs a été faite par AMPHLET [82]. Chacun d'eux possède des propriétés particulières, mais tous comportent un squelette, c'est-à-dire un réseau plus ou moins bien ordonné, sur lequel sont fixés des groupements ioniques susceptibles de s'échanger avec les ions d'une solution. Dans ce travail, nous avons retenu les composés du zirconium : l'oxyde hydraté, le phosphate, le tungstate

et le molybdate. Ces échangeurs sont les plus courants et sont vendus dans le commerce. La bibliographie relative aux échangeurs minéraux est assez restreinte et peu de séparations ont encore été abordées sérieusement ; en particulier, la séparation étain-indium ne semble pas avoir été étudiée systématiquement. On connaît surtout les affinités de ces échangeurs pour les ions simples : alcalins et alcalino-terreux, halogénures. MAECK et al. [83] ont mesuré le coefficient de partage de 60 ions métalliques en milieu nitrique pour les quatre échangeurs cités. Cette étude est cependant restée incomplète, car elle ne couvre qu'un domaine de pH restreint et les caractéristiques précises de la solution à l'équilibre de partage ne sont pas indiquées.

Les échangeurs étudiés

a) Bio-Rad HZO-1, oxyde de zirconium hydraté

Cet échangeur est un gel microcristallin qui ne correspond pas à un hydrate défini de l'oxyde de zirconium. C'est un réseau macromoléculaire à ponts O - Zr - O contenant des ions $Zr\,OOH^+$.



La neutralité électrique est assurée par des anions échangeables introduits au moment de la précipitation de l'oxyde. En milieu acide, cette structure est conservée et l'oxyde fonctionne comme un échangeur d'anions. En milieu basique, le groupement oxonium est neutralisé par les ions OH^-.

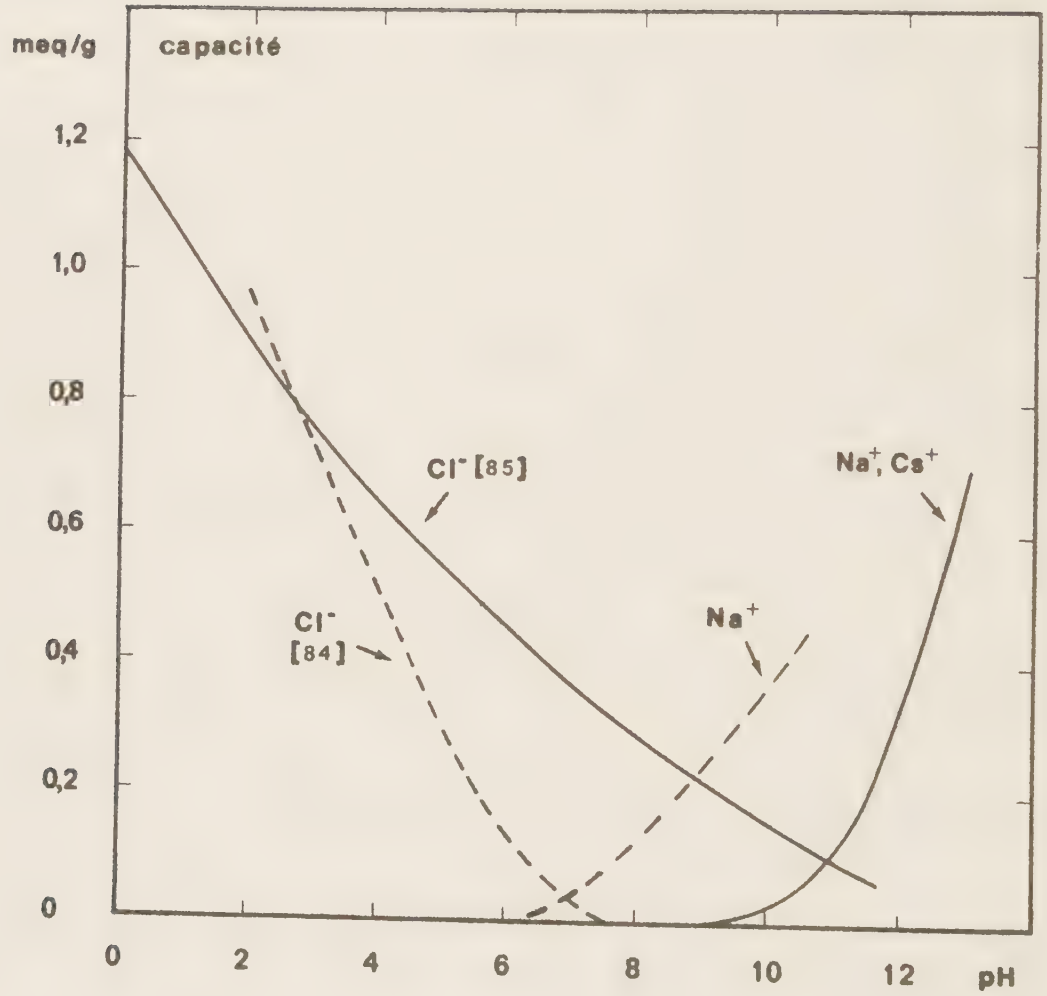


Figure 24 - Capacité d'échange de l'oxyde de zirconium hydraté en fonction du pH

La fixation d'ions OH^- sur le réseau lui confère des propriétés d'échangeur cationique [82 p.99]. Les capacités d'échange anionique et cationique de l'oxyde de Zr hydraté sont représentées en fonction du pH sur la figure 24.

b) Bio-Rad ZP-1, ZT-1, ZM-1 (phosphate, tungstate et molybdate de zirconium)

Ces gels à structure microcristalline sont constitués d'un réseau d'oxyde de zirconium, sur lequel sont greffés des groupements échangeurs phosphate, tungstate ou molybdate. Ils fonctionnent uniquement comme échangeurs de cations. Leur capacité augmente avec le pH de la solution.

Nous avons rassemblé dans le tableau IX quelques propriétés des échangeurs étudiés(*).

Echangeur	groupe fonctionnel	Capacité méq./g	Domaine de stabilité
HZO-1	$ZrOOH^+$	1,5(1)	pH 1 - base 5 N
ZP-1	phosphate	1,5(2)	acide fort - pH 13
ZT-1	tungstate	0,8	pH 1 - pH 6
ZM-1	molybdate	1,0	pH 1 - pH 5

(1) échange anionique pH 1

(2) échange cationique pH 4

Tableau IX : Capacité et domaine de stabilité des échangeurs minéraux.

(*) D'après le catalogue de Bio-Rad Laboratories

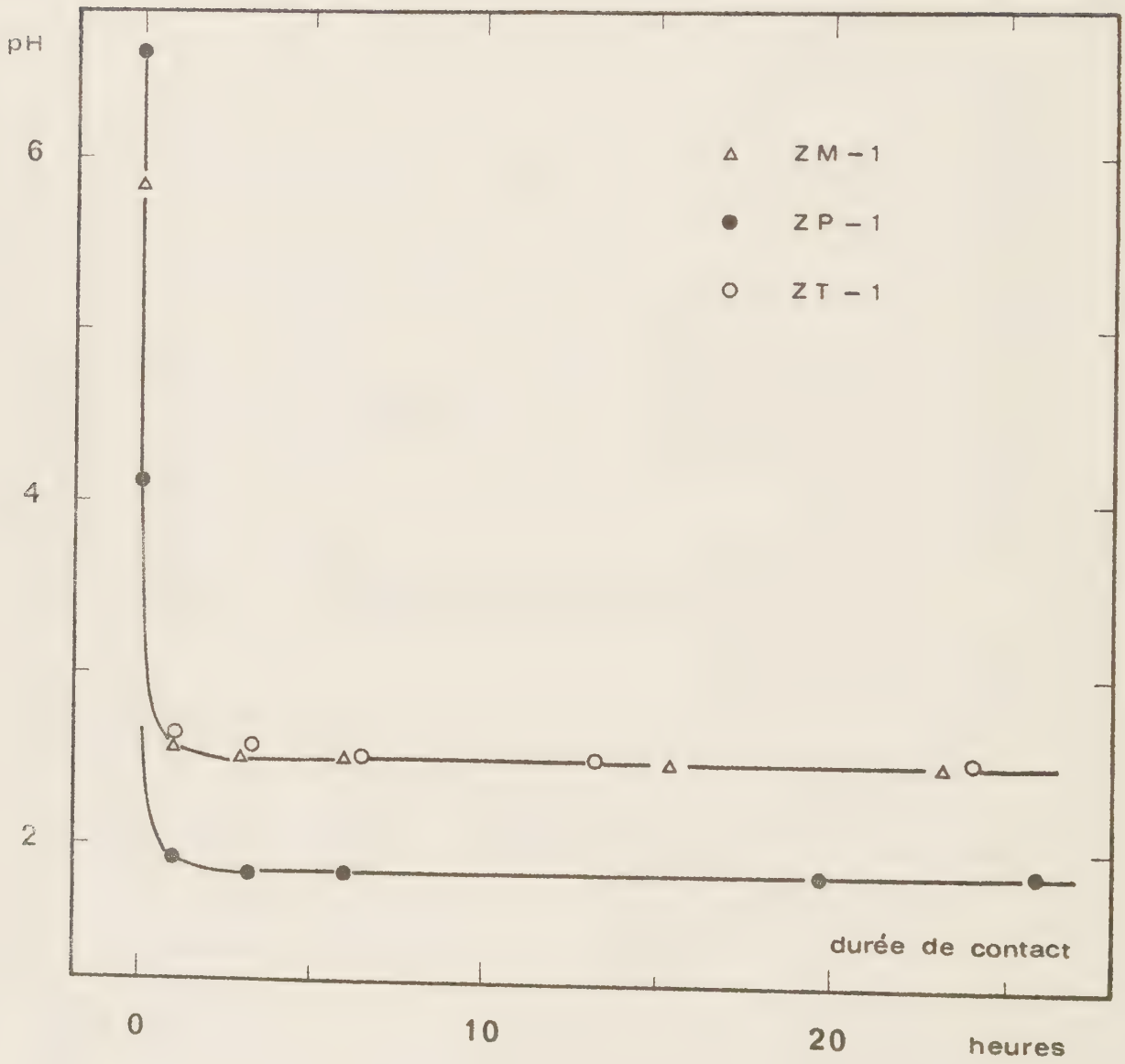


Figure 25 - Evolution du pH de la solution en présence des échangeurs minéraux cationiques

A. PARTAGE DE In (III) ET Sn (IV)

TECHNIQUE EXPERIMENTALE

Les coefficients de partage de In (III) et Sn (IV) sont mesurés en fonction du pH et de la concentration en ions Cl^- de la solution en équilibre avec l'échangeur. La technique expérimentale a été décrite dans le chapitre III. Les ions Cl^- sont introduits sous forme de KCl et la force ionique de la solution est portée jusqu'à la molarité par l'addition de KNO_3. Le pH est ajusté avec KOH, HNO_3 ou HCl M.

Les échangeurs Bio-Rad, d'une granulométrie de 50 à 100 mesh, sont utilisés sans traitement préliminaire, afin de ne pas en modifier les propriétés. La capacité d'échange dépend en effet du traitement chimique et du mode de séchage de l'échangeur. Un simple tamisage avec un tamis d'une ouverture de 0,125 mm élimine les poussières les plus fines mélangées aux grains.

CINETIQUE DES ECHANGES

1. Echange H^+/K^+

Les ions K^+, dont la concentration est élevée par rapport à celle de In ou Sn, s'échangent avec les protons des échangeurs cationiques et la solution devient plus acide. L'avancement de l'échange en fonction de la durée de contact est exprimé par l'évolution du pH. La figure 25 montre que l'équilibre est atteint au

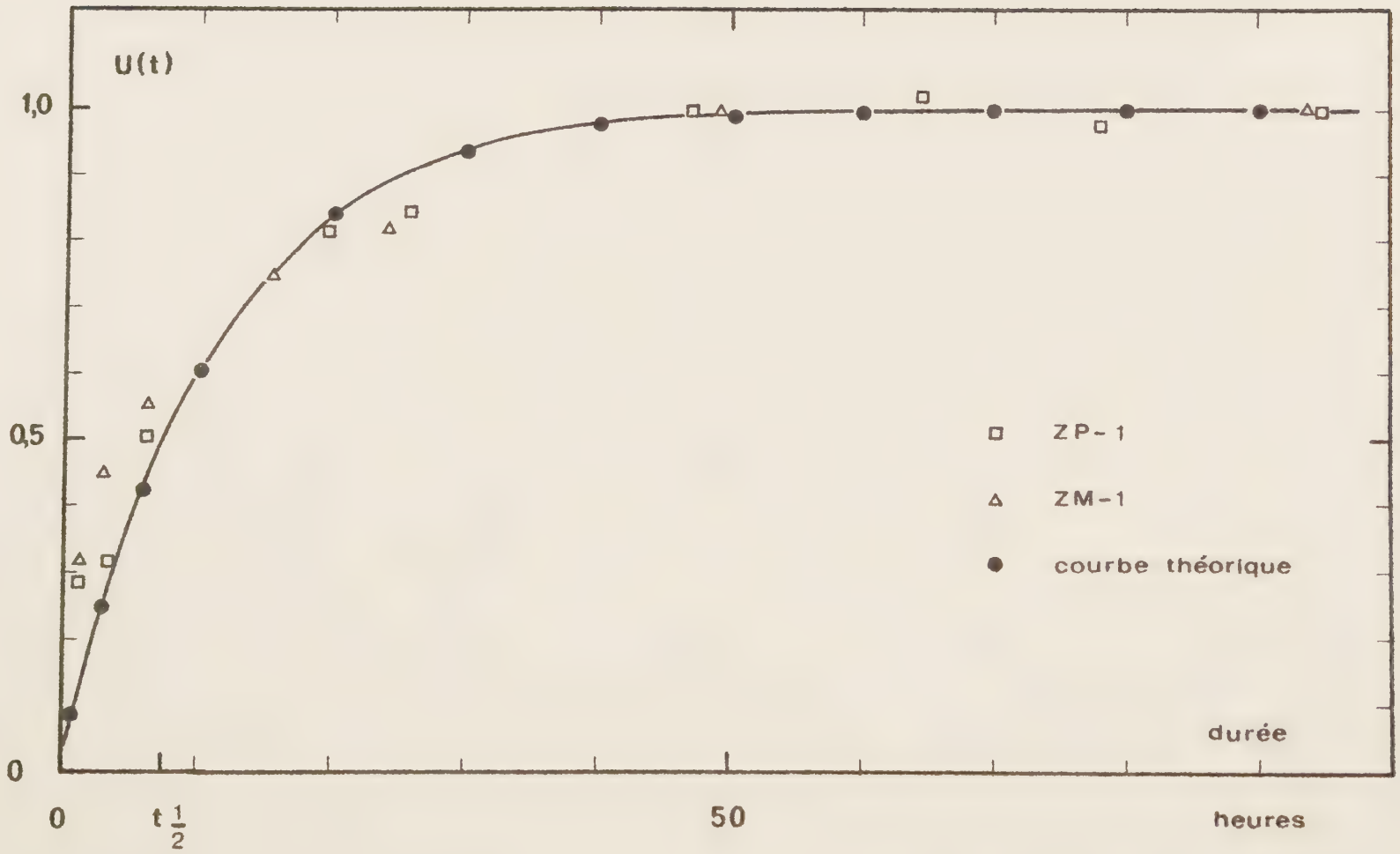


Figure 26 - Fixation de l'indium sur le phosphate et le molybdate de zirconium

bout de 2 heures. Des études de l'échange H^+/Na^+ sur le phosphate de zirconium cristallisé ou amorphe, ont montré que la cinétique était régie par la vitesse de diffusion des ions dans les grains de l'échangeur lorsque la concentration des ions Na^+ variait de 0,05 à 1 M [86, 87]. Les coefficients de diffusion sont intermédiaires entre ceux observés avec une résine acide sulfonique et une résine carboxylique.

2. Echange de l'indium

Le degré d'avancement de l'échange est exprimé par

$$U(t) = \frac{Q(t)}{Q_\infty} = \frac{A_o - A(t)}{A_o - A_\infty} \qquad O < U(t) < 1$$

$Q(t)$ et Q_∞ sont les quantités d'indium retenues dans l'échangeur après un temps t et après l'établissement de l'équilibre. A_o, A_t et A_∞ désignent les activités spécifiques de la solution aux temps o, t et à l'équilibre.

Les valeurs expérimentales de U(t) calculées d'après cette relation sont représentées sur la figure 26. Le phosphate et le molybdate de zirconium conduisent aux variations les plus régulières. La cinétique de l'échange peut être régie par deux types de processus : la diffusion des ions dans les grains de l'échangeur ou la diffusion des ions dans une couche de liquide entourant le grain. Le processus le plus lent impose sa vitesse à l'échange. La forte dilution de l'indium (10^{-6} M) et le temps relativement long nécessaire à l'établissement de l'équilibre, comparé à

la durée de l'échange H^+/K^+, sont en faveur de la prédominance du second mode de diffusion.

Les lois de la diffusion établies pour l'échange ionique de deux isotopes d'un même élément restent valables dans le cas de l'échange d'ions différents, à condition que l'un des ions soit présent à l'état de traces [53 p. 264, 283]. On démontre qu'en équilibrant un volume fini de solution avec un échangeur, U(t) est de la forme

$$U(t) = 1 - e^{-\lambda t}$$

où λ est une constante :

$$\lambda = \frac{3D\,(\overline{V}\,\overline{C} + VC)}{\overline{r_o}\;\delta\;\overline{C}\;V}$$

V, $\overline{V}$ sont les volumes de la solution et de l'échangeur ; C, $\overline{C}$ les concentrations totales des ions ; D le coefficient de diffusion de l'élément à l'état de traces dans le film liquide ; δ l'épaisseur du film ; $\overline{r_o}$ le rayon moyen des grains de l'échangeur.

Les valeurs expérimentales coïncident au mieux avec la courbe théorique, lorsque $\lambda = 0{,}092\ h^{-1}$. La demi-durée d'échange qui correspond à $U(t) = 0{,}5$ est de 7,5 h. La vitesse initiale de l'échange est plus rapide avec le molybdate de zirconium. L'examen au microscope révèle que chaque grain de molybdate est constitué d'une agglomération de microcristaux, alors que les autres échangeurs ont un aspect plus cristallisé et translucide. Une poussière fine, difficile à séparer par tamisage, reste mélangée aux grains. En début de partage l'adsorption se fait plus rapidement, puisque $\overline{r_o}$ est plus petit. Le rayon moyen des grains augmente lorsque les particules fines se saturent.

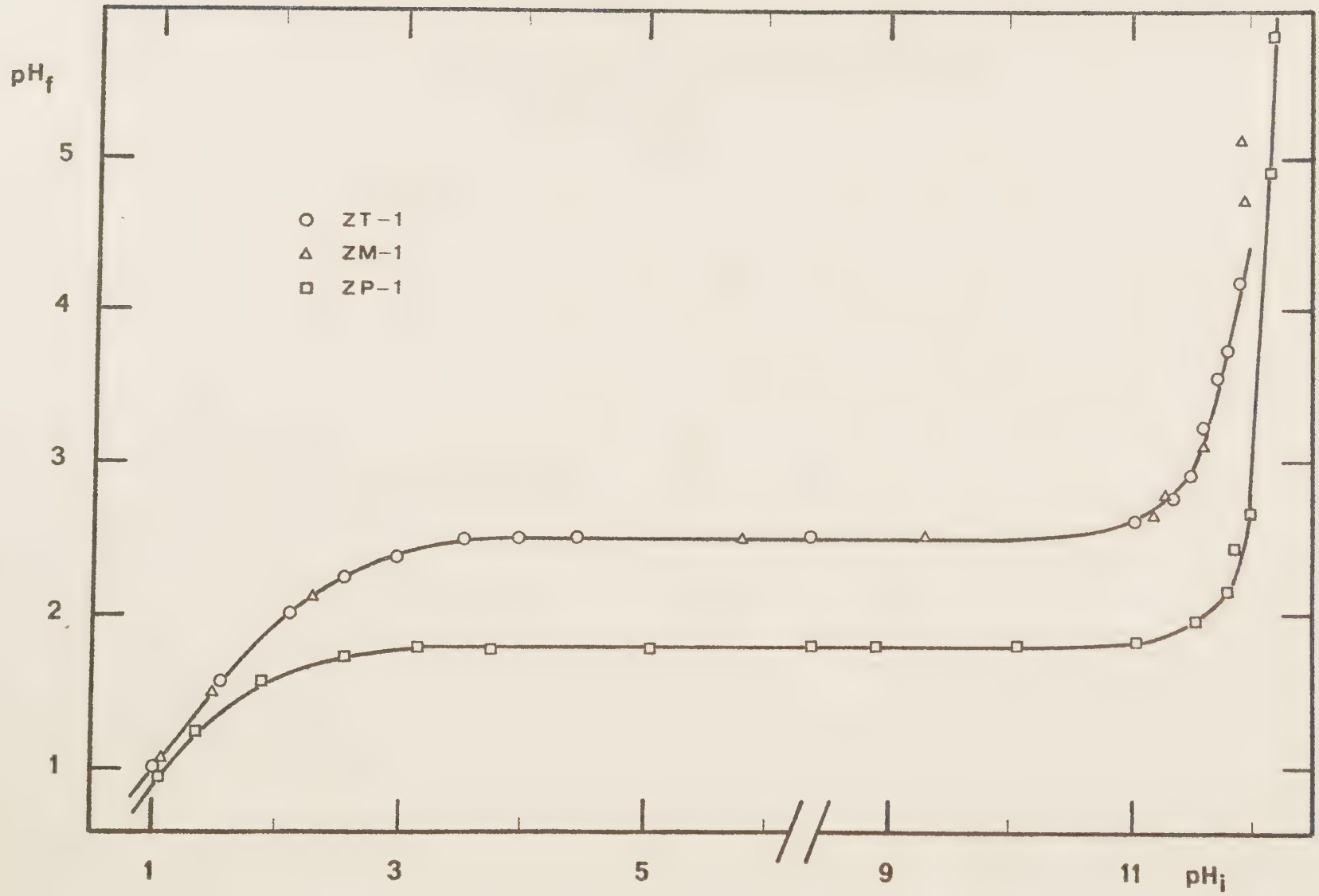


Figure 27 - pH final d'une solution KCl M en fonction du pH initial, en présence des échangeurs cationiques

Une agitation plus intense a pour effet de diminuer l'épaisseur δ et d'accélérer l'échange. Dans la suite de ce travail nous avons choisi une vitesse d'agitation telle que l'échange soit achevé en 24 heures.

MODIFICATION DU pH DE LA SOLUTION

1. Solution en équilibre avec les échangeurs cationiques

Le remplacement des ions H^+ de l'échangeur par les ions K^+ apportés par le sel de fond augmente l'acidité de la solution :

$$K^+_S + H^+_E \rightarrow K^+_E + H^+_S$$

Les indices E et S concernent respectivement l'échangeur et la solution. Les valeurs du pH à l'équilibre sont portées sur la figure 27 en fonction du pH initial, pour une solution de KCl M. Le remplacement de KCl M par KNO_3 de même concentration ne modifie pas ces valeurs et les courbes sont parfaitement superposables. La quantité d'ions échangés est sensiblement la même pour les échangeurs ZM-1 et ZT-1. Elle est plus importante avec ZP-1, qui possède une plus grande capacité d'échange.

Avec ZT-1, nous avons déterminé l'effet de la concentration des ions K^+ en solution sur le taux d'échange. Une solution de KCl initialement neutre est équilibrée avec l'échangeur dans la proportion de 100 cm^3/g. La quantité Q d'ions H^+ échangés par gramme d'échangeur est déterminée par dosage avec Na_2CO_3. Les résultats sont groupés dans le tableau X.

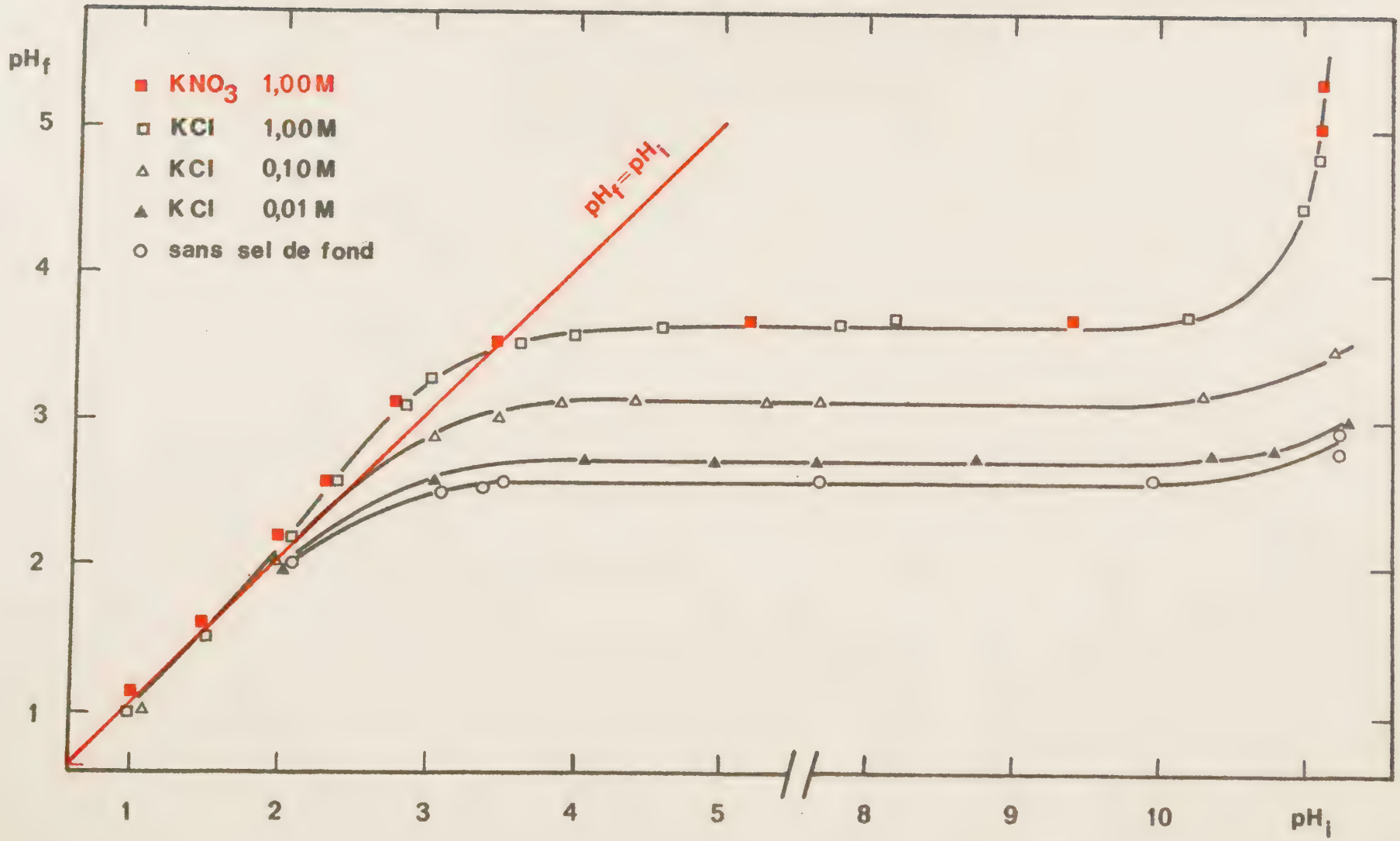


Figure 28 - pH final de la solution en équilibre avec l'oxyde de zirconium en fonction du pH initial et de la concentration en sel de fond

[KCl] moles/l	pH_f	Q méq./g
0,01	3,17	0,07
0,10	3,12	0,08
1,00	2,50	0,31 ± 0,01
2,00	2,36	0,32 ± 0,01
3,00	2,23	0,31 ± 0,01

Tableau X : Quantité d'ions H^+ libérée par le tungstate de zirconium en présence d'une solution de KCl

La quantité Q est une fonction croissante de la concentration des ions K^+. Elle tend vers une limite qui correspond à la saturation du tungstate.

Remarque : La mesure de pH_f ne suffit pas à déterminer Q. Le facteur d'activité des ions H^+ augmente rapidement avec la force ionique de la solution. De ce fait pH_f continue à décroître, même si Q tend vers une limite finie.

2. Solution en équilibre avec l'oxyde de zirconium

Le changement de pH est fonction de la force ionique de la solution et ne dépend pas de la nature du sel de fond (fig. 28). Pour une même valeur du pH initial, le pH final est plus élevé si la force ionique est plus grande. La quantité Q d'ions H^+ libérée lorsque l'échangeur est placé dans une solution neutre de KCl ou KNO_3 est donnée dans le tableau XI.

Force ionique moles/l	pH_f	Q méq./g
0	2,58	0,26
0,01	2,72	0,19
0,10	3,12	0,08
1,00	3,64	0,02

Tableau XI : Quantité d'ions H^+ libérée par l'oxyde de zirconium en présence d'une solution de KCl ou KNO_3

La modification du pH ne peut être une conséquence de l'échange H^+/K^+, sinon Q serait une fonction croissante de la concentration de K^+. En outre, la capacité d'échange cationique est pratiquement nulle aux pH considérés. Nous attribuons la diminution du pH à la libération de paires d'ions (H^+ Cl^-) selon le schéma :

$$(Zr\,OO\,H^+\;Cl^-)_E \underset{(2)}{\overset{(1)}{\rightleftharpoons}} (Zr\,O_2)_E + H^+_S + Cl^-_S$$

Le processus (1) tend à augmenter la force ionique de la solution. Il est donc favorisé lorsque la concentration du sel de fond est faible. L'équilibre est déplacé dans le sens (2) lorsque la solution est suffisamment acide et sa force ionique assez grande. Dans ce cas le pH final devient supérieur au pH initial.

LES COEFFICIENTS DE PARTAGE DE Sn (IV) ET In (III)

Les observations relatives à la précision des mesures expérimentales, formulées dans le chapitre précédent, restent valables pour les échangeurs minéraux. Nous donnons ici les valeurs des coefficients de partage de Sn (IV) et In (III) en distinguant les échangeurs cationiques de l'oxyde de zirconium.

1. Echangeurs cationiques (ZP-1, ZM-1, ZT-1)

Les figures 29 à 31 représentent la variation du coefficient de partage de Sn (IV) et de In (III) en fonction du pH de la solution et de la concentration des ions Cl^-. Chaque type d'échangeur n'a été étudié que dans son propre domaine de stabilité.

a) Le partage de Sn (IV)

Le partage de l'étain n'est pratiquement pas affecté par le pH de la solution. L'étain n'est donc pas fixé par un processus d'échange cationique, sinon P^{o}_{Sn} croîtrait en même temps que le pH de la solution. En effet, considérons la réaction d'échange d'une espèce cationique M^{n+} avec H^+ :

$$M^{n+}_S + n\,H^+_E \underset{(2)}{\overset{(1)}{\rightleftharpoons}} M^{n+}_E + n\,H^+_S \qquad (8)$$

Lorsque le pH de la solution augmente l'équilibre est déplacé dans le sens (1) et le coefficient de partage de l'élément M croît.

L'adsorption de l'étain résulte d'un mécanisme différent. Les problèmes posés par l'adsorption des radioéléments sur des supports

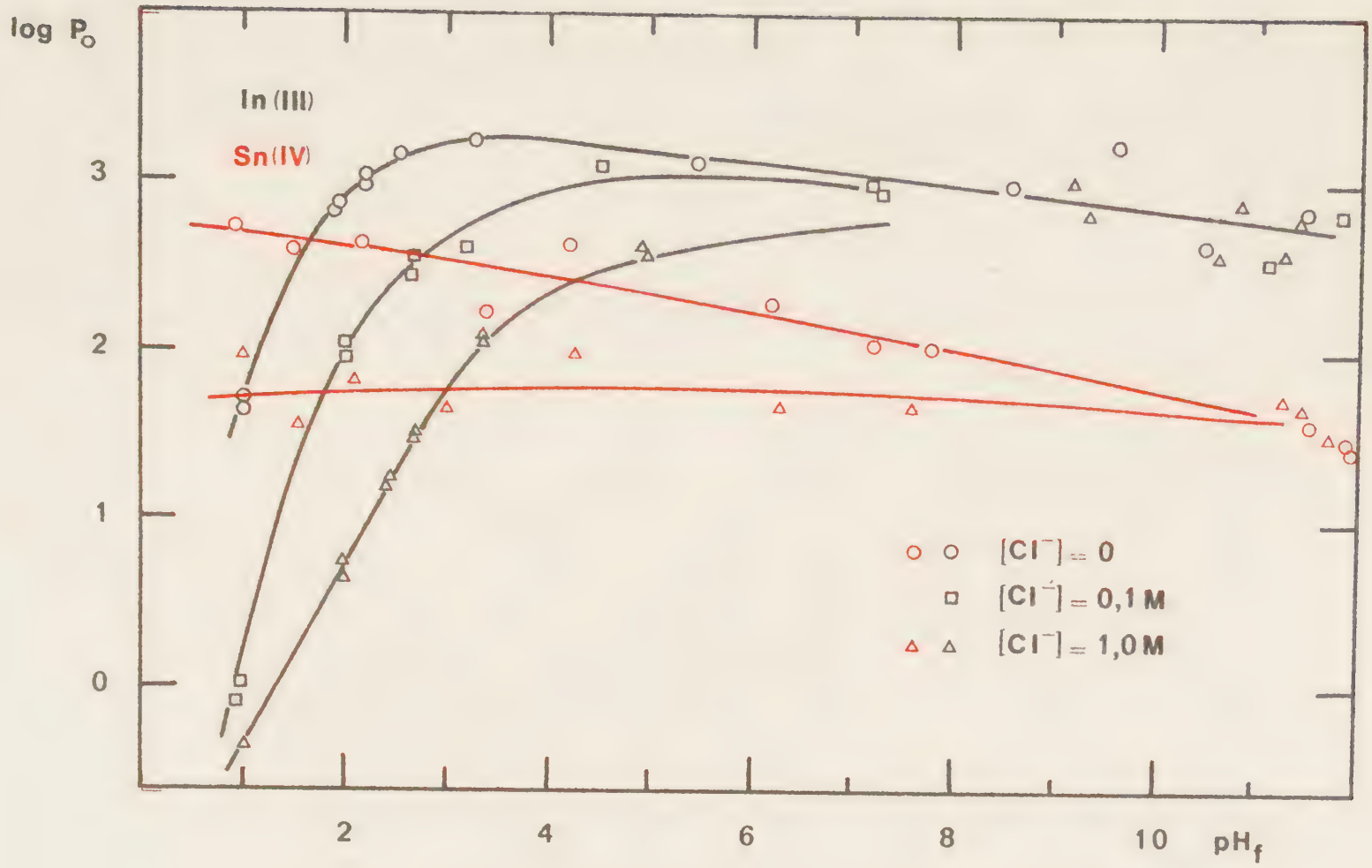


Figure 29 - Partage de In (III) et Sn (VI) entre le phosphate de zirconium et une solution (KNO_3 + KCl) M

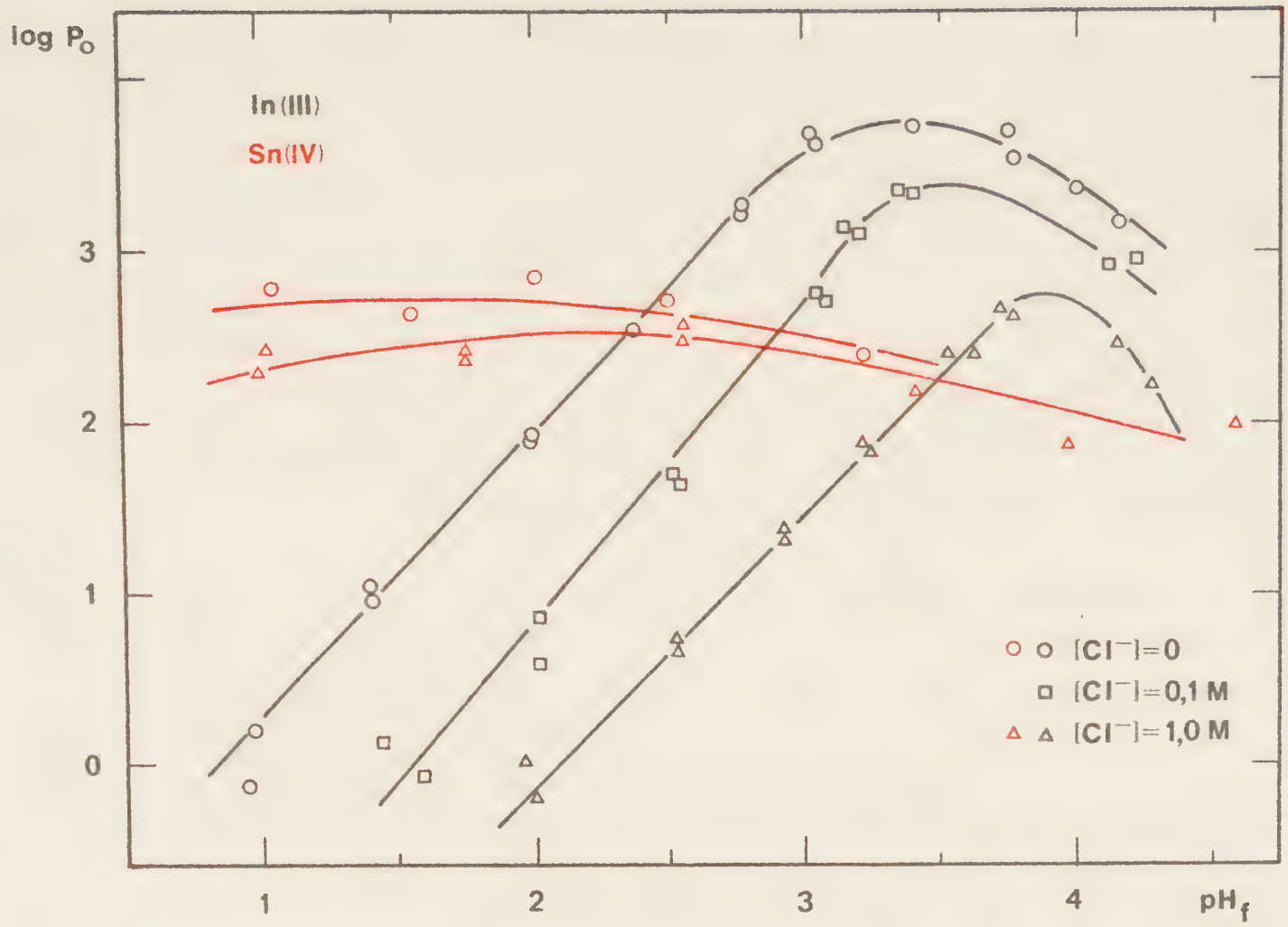


Figure 30 - Partage de In (III) et Sn (VI) entre le tungstate de zirconium et une solution (KNO_3 + KCl) M

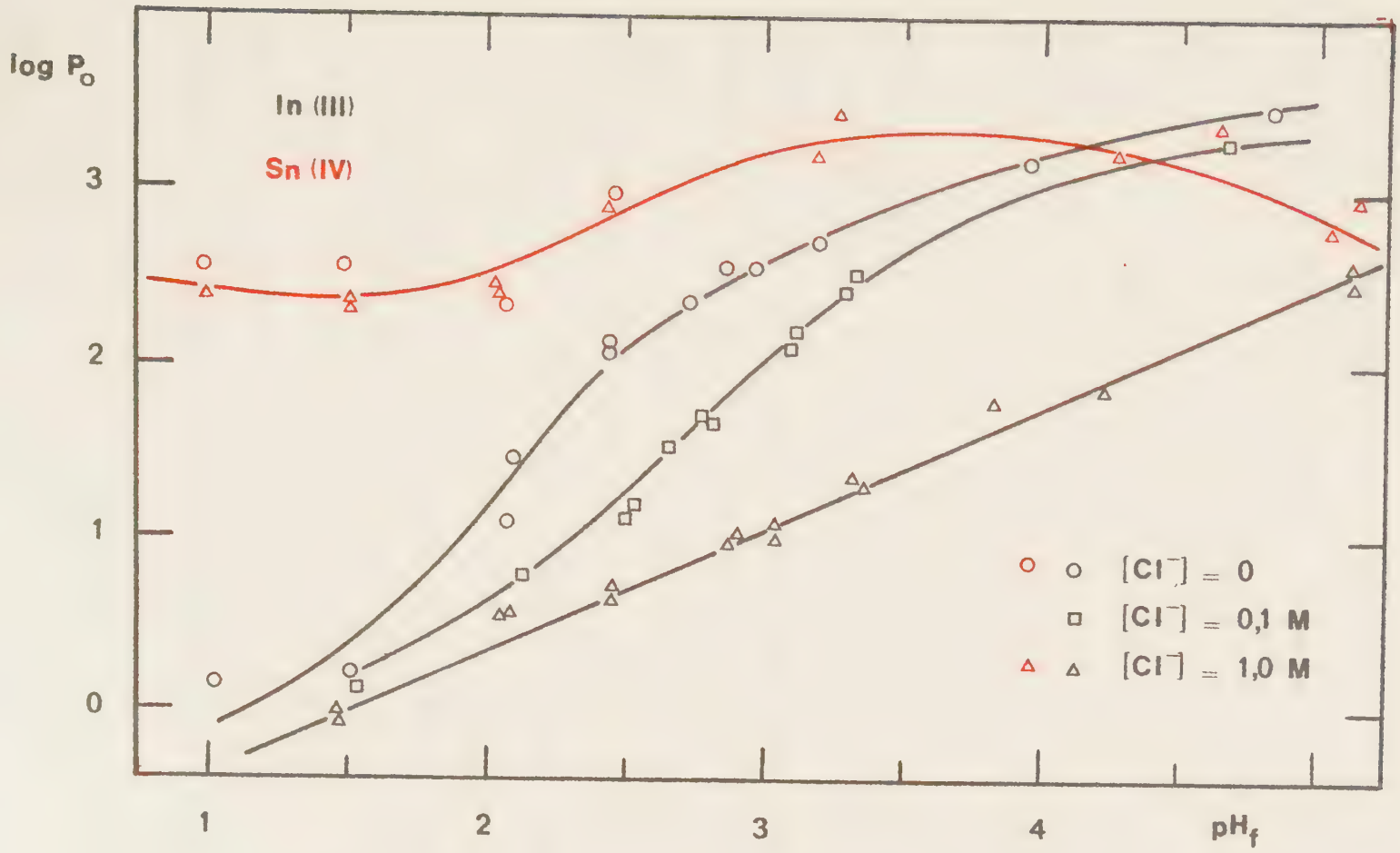


Figure 31 - Partage de In (III) et Sn (VI) entre le molybdate de zirconium et une solution (KNO_3 + KCl) M

divers ont été intensément étudiés, en particulier par STARIK [88]. En solutions très diluées, les radioéléments hydrolysés existent sous forme de particules colloïdales, même lorsque le produit de solubilité de l'hydroxyde n'est pas atteint. Les colloïdes d'hydroxydes métalliques sont en règle générale chargés négativement et peu adsorbés sur les échangeurs de cations. En solutions plus concentrées (10^{-4} - 10^{-5} M) se forment des agrégats plus importants, chargés positivement. La fixation du métal sur un échangeur cationique résulte alors de la coagulation de l'hydroxyde à la surface de l'échangeur, chargée elle-même négativement.

Ces hypothèses sont corroborées par les propriétés de l'hydroxyde stannique. Les hydrosols d'oxyde stannique hydraté sont coagulés par les électrolytes. Ces gels possèdent des propriétés adsorbantes non seulement pour des ions, mais aussi des molécules ou des colloïdes. Ils pourront donc se fixer sur les polyélectrolytes que sont les échangeurs ioniques. La légère diminution de P^{o}_{Sn} observée lors de l'accroîssement du pH s'explique par la neutralisation des grains d'hydroxydes par OH^- ou encore par la formation d'ions stannates chargés négativement.

L'influence des ions Cl^- sur le partage de l'étain, peu marquée d'ailleurs, s'estompe lorsque le pH augmente. Les valeurs expérimentales de P^{o}_{Sn} relatives à $[Cl^-] = 0$ et $[Cl^-] = 0,1$ M sont pratiquement confondues, tandis qu'elles diminuent avec $[Cl^-] = M$. Cet effet est surtout sensible avec le phosphate de zirconium. Les ions Cl^- réduisent le degré d'hydrolyse par formation de complexes. D'après STARIK, on observerait toujours une diminution de l'adsorption lorsque la solution contient un

agent complexant de l'élément, que ce dernier soit à l'état ionique ou colloïdal.

Le pH final des solutions a été maintenu dans le domaine de stabilité des échangeurs. Toutefois le molybdate de zirconium a subi une dégradation visible dès pH 3, qui s'est manifestée par une floculation blanche à l'intérieur de la solution. Nous l'avons attribuée à l'action de l'eau oxygénée, puisqu'elle ne s'est pas produite lors des échanges de l'indium. Les valeurs de P^{o}_{Sn} mesurées avec le molybdate aux pH supérieurs à 3 sont donc sujettes à caution.

b) Le partage de In (III)

La variation de P^{o}_{In} est caractéristique d'un échange cationique : P^{o}_{In} est une fonction décroissante de la concentration de l'agent complexant Cl^{-} et une fonction croissante du pH. Nous interpréterons ces variations par le changement d'affinité apparente de l'échangeur pour les formes ioniques de l'indium.

Plusieurs théories ont été avancées dans le but d'expliquer les affinités et la sélectivité des résines organiques, chacune attribuant un rôle primordial à un phénomène particulier. D'intéressantes synthèses en ont été données récemment par REICHENBERG [89] ainsi que par DIAMOND et WHITNEY [90]. Il ne semble pas qu'un travail analogue ait été entrepris jusqu'ici pour les échangeurs minéraux et nous adapterons les conclusions de ces auteurs au cas particulier de ce type d'échangeur. Certains facteurs qui jouent un rôle déterminant dans la sélectivité des résines organiques n'auront cependant qu'une influence secondaire sur l'affinité d'un échangeur inorganique. Il en est ainsi de tous les phénomènes

liés au gonflement, à la pénétration d'électrolyte dans l'échangeur, à l'équilibre de DONNAN.

Lorsqu'une résine organique sèche est introduite dans une solution aqueuse, elle s'imbibe d'eau et gonfle. Cette eau solvate les ions fixes de la matrice et les ions échangeables, pour former une solution "interne" de forte concentration ionique. Le gonflement atteint une valeur limite lorsque la rigidité du réseau macromoléculaire équilibre la pression osmotique entre les deux phases. Le remplacement d'un ion de la résine par un ion de la solution est accompagné d'une variation du gonflement qui dépend essentiellement de la différence de dimension des ions solvatés échangés. La résine préfère l'ion qui provoque le plus petit gonflement, c'est-à-dire un relâchement maximal du réseau.

L'absence de gonflement d'un échangeur minéral, du type phosphate de zirconium, mis au contact d'une solution aqueuse, et la faible variation de volume après le remplacement d'un proton par un autre cation, suggèrent une structure compacte de l'échangeur, d'ailleurs confirmée par les analyses aux rayons X, qui s'oppose à la pénétration de la solution. On possède encore peu d'informations concernant la solution interne, mais on peut penser que les possibilités de solvatation sont plus limitées que dans les résines organiques. Du fait de la rigidité du réseau, les distorsions sont relativement faibles. Les espèces ioniques trop volumineuses ne peuvent pénétrer dans l'échangeur. Pour ces raisons, le phosphate de zirconium, par exemple, possède des propriétés de "tamis ionique" [91]. L'empêchement stérique sera donc dans certains cas la principale explication d'une affinité faible.

Mais en dehors de ces cas particuliers, l'affinité est essen-

tiellement dictée par des interactions tant à l'intérieur de la résine qu'en solution. Au cours d'un échange ionique, il convient de distinguer les affinités relatives des deux ions échangés pour les deux phases. Une forte interaction de l'un des ions avec les groupements ioniques fixes du réseau n'implique pas forcément une sélectivité élevée pour cet ion, car les interactions en solution peuvent diminuer l'affinité apparente de l'échangeur. D'autre part, si l'un des ions est fortement préféré par l'une des phases, le deuxième pénétrera dans l'autre phase même si son affinité intrinsèque pour cette phase n'est pas très élevée. En définitive, l'affinité apparente d'un échangeur pour une espèce ionique traduit un équilibre entre différents modes d'interaction ; le système évolue vers un état d'énergie minimale.

Les ions échangeables sont essentiellement soumis aux actions suivantes :

- l'attraction coulombienne exercée par les ions fixes de la matrice, qui est fonction de la charge et de la dimension de l'ion.

- l'interaction avec la matrice elle-même (ainsi s'explique la forte affinité de l'oxyde de zirconium pour les ions F^-).

- la solvatation dans les deux phases.

Nous utilisons le mot "solvatation" dans un sens large pour désigner le mode de distribution de la charge d'un ion, tel que son énergie libre soit minimale. La solvatation comprend donc les interactions des ions avec les molécules d'eau - qui aboutissent à la formations d'espèces $M(H_2O)_6^{n+}$ si le champ de l'ion M^{n+} est assez intense - mais également des interactions ion-ion. Parmis celles-ci, figurent notamment l'influence exercée par un ion sur les ions de signe opposé, telle qu'elle est définie dans la théorie

de DEBYE et HUCKEL, et aussi l'interaction plus ou moins forte avec des ligands pour former dans certains cas des complexes à liaisons covalentes. En l'absence de toute autre réaction, un ion fortement solvatable préférera la phase aqueuse dans laquelle l'activité des molécules d'eau est plus élevée que dans l'échangeur. Ce principe, valable dans le cas des résines organiques, l'est certainement dans le cas des échangeurs minéraux.

Action des ions Cl^- sur le partage de l'indium

L'influence des ions Cl^- sur le partage de In (III) s'explique aisément. D'une part In (III) présente une affinité plus forte pour les ions Cl^- que pour les ions NO_3^- ou les molécules d'eau, du fait qu'il est un métal du type A. Lorsque Cl^- remplace NO_3^-, à force ionique et pH constants, la solution sollicite davantage l'indium (étant entendu par ailleurs que la pénétration de Cl^- dans l'échangeur cationique n'est pas possible). D'autre part, la diminution de la charge des ions par formation de complexes du type $In(H_2O)_{6-n}Cl_n^{(3-n)+}$ se traduit par une réduction de l'attraction coulombienne. En conséquence, l'augmentation de la concentration des ions Cl^- provoque une baisse du coefficient de partage de l'indium sur les échangeurs cationiques minéraux. Cette conclusion est corroborée par les expériences avec les échangeurs ZP-1, ZM-1 et ZT-1.

Influence du pH

Du point de vue qualitatif, l'influence du pH de la solution sur le partage des formes cationiques s'explique aisément par la réaction d'échange (8) de la page 58. Le coefficient de partage augmente en même temps que le pH de la solution. Puis interviennent les phénomènes d'hydrolyse qui se traduisent par une diminution progressive de la charge des ions, accompagnée d'une réduction de l'affinité apparente de l'échangeur. Cet effet est peu sensible avec le molybdate de zirconium, mais il est très marqué avec le tungstate pour lequel P^{o}_{In} passe par un maximum. Avec le phosphate de zirconium, P^{o}_{In} tend vers une valeur limite due vraisemblablement à une adsorption de l'hydroxyde lui-même, comme pour l'étain. Enfin, l'hydrolyse est retardée par la présence des ions complexants Cl^- : les maximums d'adsorption sont déplacés vers les pH plus élevés.

Les courbes expérimentales représentant la variation de $\log P^{o}_{In}$ en fonction du pH présentent des parties rectilignes (fig. 29 à 31). On est tenté de les rapprocher des droites caractéristiques de l'échange d'un ion à l'état de trace en présence de macro-quantités d'ions H^+.

L'équilibre (8) est caractérisé par une constante thermodynamique intrinsèque

$$K = \frac{(M^{n+})_E \quad (H^+)^n_S}{(M^{n+})_S \quad (H^+)^n_E}$$

Les termes entre parenthèses représentent les activités thermodynamiques des ions (pour un même état standard dans les deux phases, K=1).

Introduisons les concentrations $[M^{n+}]_S$ et $[M^{n+}]_E$ au moyen des relations :

$$(M^{n+})_S = \gamma_{M,S} \cdot [M^{n+}]_S$$

$$(M^{n+})_E = \gamma_{M,E} \cdot [M^{n+}]_E$$

Il vient :

$$P_M = \frac{[M^{n+}]_E}{[M^{n+}]_S} = \frac{\gamma_{M,S}}{\gamma_{M,E}} \frac{(H^+)^n_E}{(H^+)^n_S}$$

Si le cation M^{n+} est un indicateur radioactif, sa concentration est très inférieure à celle de l'ion H^+ avec lequel il est échangé. Les compositions ioniques de la résine et de la solution sont peu altérées au cours de l'échange ; les coefficients d'activité restent constants. Il en résulte que

$$\log P_M = k + n\,pH \qquad (9)$$

Le graphe de $\log P_M$ en fonction du pH de la solution est une droite dont la pente est égale à la charge de l'ion M^{n+}. Cette conclusion est vérifiée expérimentalement avec les résines organiques, mais aussi avec des échangeurs minéraux. Mentionnons, à titre d'exemple, que BAETSLE et HUYS [92] ont obtenu des droites de pente 1 et 2, avec des ions alcalins et alcalino-terreux respectivement, lors de l'échange sur le phosphate de zirconium.

Dans le tableau XII sont rassemblées les valeurs m des pentes, déduites des figures 29 à 31.

Echangeur	$[Cl^-]$ en ions g/l	m
ZP - 1	1,0	1,1
ZM - 1	1,0	0,7
ZT - 1	1,0	1,6
ZT - 1	0,1	1,9
ZT - 1	0	1,7

Tableau XII : Valeurs expérimentales de $m = \partial \log P_{In} / \partial pH$

La charge n des ions en solution n'est fonction que de la nature de cette solution. Les valeurs expérimentales m diffèrent nettement d'un échangeur à l'autre, pour une même solution. Avec un échangeur donné (ZT), m varie peu en fonction de la concentration $[Cl^-]$, alors que n diminue lorsque $[Cl^-]$ augmente. Nous devons donc admettre que la valeur expérimentale de m ne représente pas la charge n des ions. D'ailleurs les calculs précédents supposent que l'élément existe en solution sous une seule forme ionique de charge n. En présence de Cl^-, l'indium participe à une série de réactions d'équilibres qui se superposent à la réaction d'échange. La pente m n'a donc aucune signification physique dans ces cas.

En l'absence d'ions chlorure et aux pH inférieurs à 3, n est égal à 3 puisque les effets de l'hydrolyse ne sont pas sensibles. (Tableau IV p. 30). Dans ce cas le désaccord entre m et n peut avoir

les origines suivantes :

- le rapport $\gamma_{M,S}/\gamma_{M,E}$ n'est pas constant, lorsque le pH de la solution change. La variation des coefficients d'activité est cependant difficile à apprécier, surtout dans la phase solide.

- la capacité d'un échangeur minéral croît avec le pH de la solution, car les protons ont davantage tendance à s'échapper vers la solution. Cette variation de "fugacité" se traduit par une variation de l'activité $(H^+)_E$.

Si l'on attribue la différence entre m et n à la seule variation de $(H^+)_E$ il est possible de donner une expression de $(H^+)_E$ en fonction de $(H^+)_S$.
L'expression (9) peut s'écrire :

$$\log P_M = k_1 + n \log (H^+)_E + npH_S$$

avec $$k_1 = \log \frac{\gamma_{M,S}}{\gamma_{M,E}}$$

Identifions cette expression avec l'équation de la droite expérimentale

$$\log P = k' + mpH_S$$

Il vient $$npH_E = k_1 - k' + (n-m)\, pH_S$$

Avec le tungstate de zirconium, cette expression devient :

$$pH_E = Cte + 0{,}43\, pH_S$$

On vérifie que l'activité des protons dans l'échangeur est une fonction croissante de l'activité des protons dans la solution, conformément aux principes d'équilibre entre deux phases.

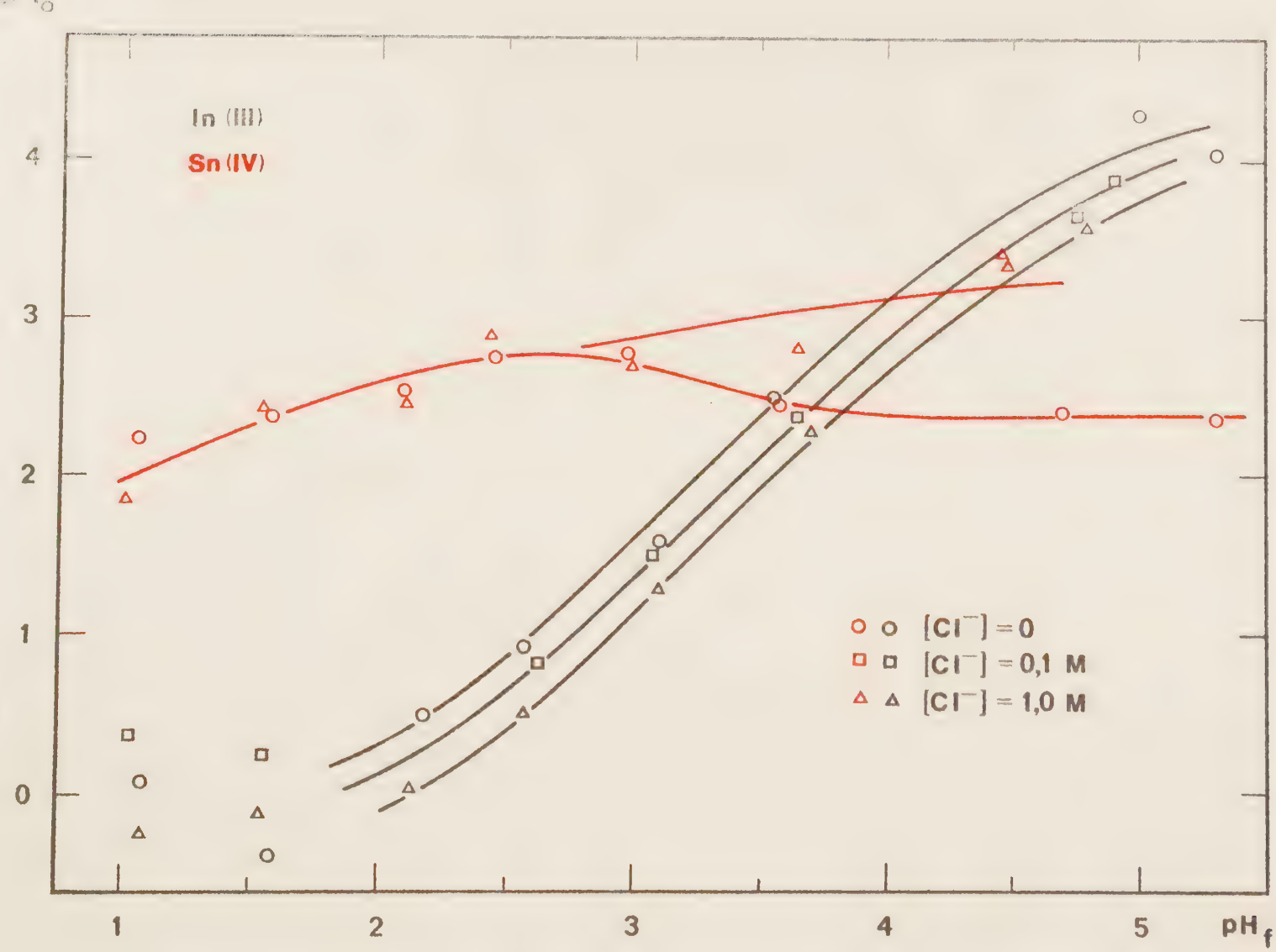


Figure 32 - Partage de In (III) et Sn (IV) entre l'oxyde de zirconium et une solution (KNO_3 + KCl) M

2. Oxyde de zirconium

Les résultats expérimentaux sont groupés sur la figure 32.

a) Le partage de Sn (IV)

L'oxyde de zirconium se comporte comme un échangeur d'anions aux pH étudiés. L'hydrolyse de Sn (IV) et l'absence de formes anioniques suggèrent cependant un mécanisme d'adsorption identique à celui décrit plus haut pour les autre échangeurs inorganiques. Cette hypothèse est corroborée par les observations suivantes :

- P^{o}_{Sn} ne dépend pas de la force ionique de la solution.
- P^{o}_{Sn} est une fonction décroissante du rapport $\frac{v}{m}$ (défini page 17).

Dans un processus d'échange ionique, l'augmentation de la force ionique entraînerait une diminution de P^{o}_{Sn}, par suite de la participation des ions du sel de fond aux équilibres d'échange, tandis que la variation du rapport $\frac{v}{m}$ resterait sans effet.

b) Le partage de In (III)

Les effets du pH et des ions Cl^- montrent nettement que l'indium est fixé sur l'oxyde de zirconium par un échange cationique. L'oxyde de zirconium est un échangeur de cations en solution basique, pour des éléments fortement électropositifs comme les alcalins ou les alcalino-terreux. AMPHLET [81] a cependant signalé que des ions polyvalents hydrolysables comme Fe^{3+}, Cr^{3+}, Cu^{2+}, Ni^{2+} pouvaient être abondamment fixés, même en solution acide. Cette adsorption est réversible et accompa-

gnée d'une libération d'ions H^+. Le mécanisme n'est pas établi avec précision ; il s'agirait cependant d'un véritable échange ionique de nature complexe.

3. Précision des mesures

L'erreur de log P_o se calcule aisément à partir de la différentielle logarithmique de l'expression

$$P_o = \frac{v}{m} \cdot \frac{A_o - A_\infty}{A_\infty}$$

$$\frac{dP_o}{P_o} = d(\text{Log } P_o) = 2{,}3\, d(\log P_o)$$

$$\frac{\Delta P_o}{P_o} = \frac{\Delta v}{v} + \frac{\Delta m}{m} + \frac{\Delta A_o}{|A_o - A_\infty|} + \Delta A_\infty \left| \frac{A_o}{A_\infty (A_o - A_\infty)} \right|$$

Les activités A_o et A_∞ sont mesurées sur un volume V et s'expriment en fonction des taux de comptage N_o et N_∞ :

$$A_o = \frac{N_o}{V} \quad ; \quad A_\infty = \frac{N_\infty}{V}$$

A_∞ est fonction de A_o et de P_o :

$$A_\infty = \frac{A_o}{1 + mP_o/v}$$

Les erreurs sur N_o et N_∞ sont respectivement $\sqrt{N_o}$ et $\sqrt{N_\infty}$. Dans ces conditions :

$$\Delta \log P_o = 0{,}435 \left(1 + \frac{v}{mP_o}\right) \left[\frac{\sqrt{N_o}}{N_o} \left(1 + \sqrt{1 + \frac{mP_o}{v}}\right) + 2\frac{\Delta V}{V} \right]$$

$$+ 0{,}435 \left(\frac{\Delta v}{v} + \frac{\Delta m}{m} \right)$$

Cette expression permet de calculer $\Delta \log P_o$ en fonction de P_o, donc de $\log P_o$. Les valeurs numériques reportées sur la figure 33 correspondent aux conditions suivantes :

$$N_o = 10^5$$

$$\frac{v}{m} = 100 \text{ cm}^3/\text{g}$$

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta v}{v} = \frac{\Delta m}{m} = 0,5 \%$$

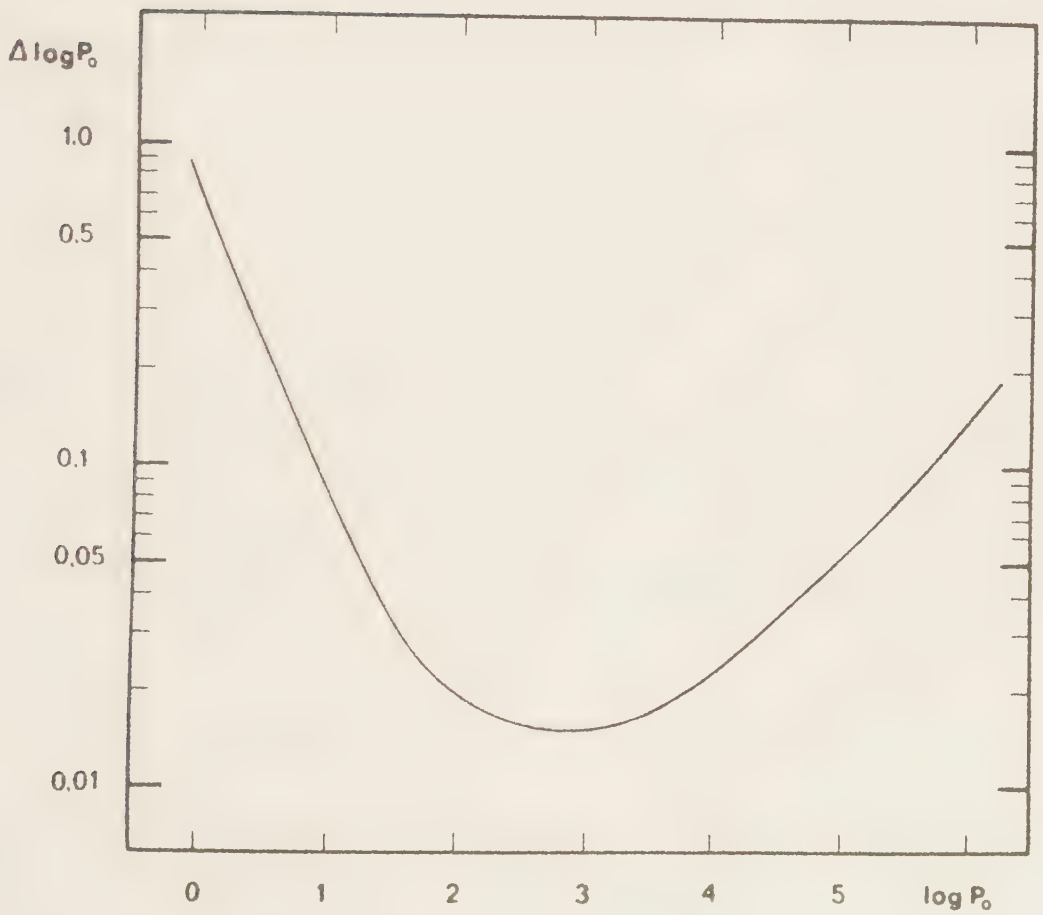


Figure 33 - Erreur expérimentale sur $\log P_o$

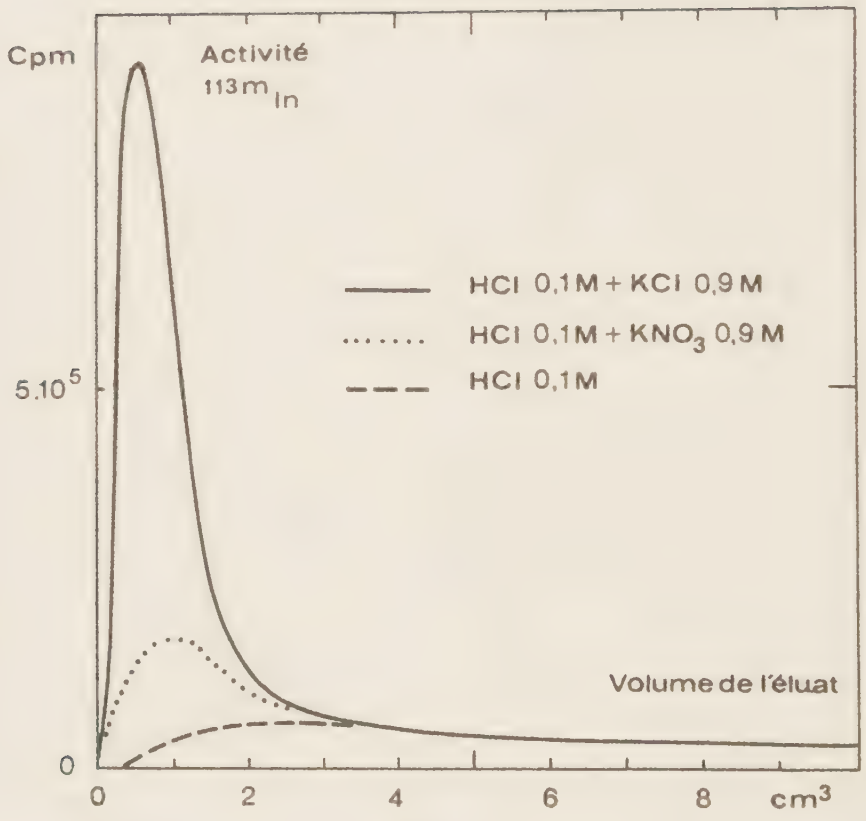


Figure 34 _ Elution de ^{113m}In à partir d'un générateur ZP-1

B. LA MULSION DE ^{113m}In

Les conditions optimales de mulsion se déduisent des figures 29 à 32. Pour les quatre échangeurs le rapport P^{o}_{Sn}/P^{o}_{In} croît régulièrement, lorsque le pH de la solution diminue. A pH 1, P^{o}_{In} est suffisamment faible (< 1 cm^3/g) pour que le pic d'élution de l'indium soit bien résolu.

La solubilité relativement élevée du molybdate de zirconium nous a porté à abandonner cet échangeur. Des colonnes contenant 0,8 g de ZP-1 et 1,3 g de ZT-1 (50-100 mesh) sont préparées de la manière décrite dans le chapitre II, lavées avec HCl 0,1 M et chargées avec 10 µCi de ^{113}Sn (IV) dans HCl 0,1 M.

Résultats

Les générateurs ZP-1 et ZT-1 conduisent de façon qualitative à des résultats analogues. Les courbes d'élution de ^{113m}In par diverses solutions sont représentées sur la figure 34.

Les fractions de ^{113}Sn et ^{113m}In éluées dans les 3 premiers cm^3 de solution, ainsi que la contamination de ^{113m}In par ^{113}Sn sont indiquées dans le tableau XIII.

Echangeur	Eluant	Activité ^{113m}In (%)	Activité ^{113}Sn (%)	Contamination de ^{113m}In (%)
ZP-1	HCl 0,1M	5,4	5.10^{-4}	10^{-2}
	HCl 0,1 M + KNO_3 0,9 M	15,6	5.10^{-4}	3.10^{-3}
	HCl 0,1 M + KCl 0,9 M	57,3	2.10^{-2}	$3,5.10^{-2}$
	HCl 1,0 M	68,0	0,55	0,8
ZT-1	HCl 0,1 M	27,0	$3,3.10^{-2}$	0,12
	HCl 0,1 M + KCl 0,9 M	72,5	0,22	0,3
HZO-1	HCl 0,1 M	64,0	6.10^{-3}	10^{-2}

TABLEAU XIII : Caractéristiques des générateurs déterminées sur les 3 premiers cm^3 de l'éluat

L'addition de KNO_3 à la solution HCl 0,1 M augmente le rendement en ^{113m}In, mais la quantité de ^{113}Sn élué reste constante. Les cations K^+ participant aux équilibres d'échange provoquent la diminution de P°_{In} et l'élution des formes cationiques de l'indium. Le comportement de ^{113}Sn n'est pas affecté par la force ionique de la solution. Celà confirme l'hypothèse déjà énoncée, selon laquelle la fixation de l'étain résulte de son adsorption sous forme d'hydroxyde colloïdal.

Le remplacement de KNO_3 par KCl, à force ionique constante, se traduit par l'augmentation de l'activité éluée, tant pour In que pour Sn, par suite de la diminution de P°_{In} et P°_{Sn} sous l'action des ions complexants Cl^-. La stabilité du phosphate de zirconium autorise l'élution du générateur par HCl M : le rendement en ^{113m}In s'accroît, mais en même temps la dissolution de l'hydroxyde stannique augmente la contamination.

La confrontation de ces résultats avec ceux d'un générateur HZO-1 de mêmes dimensions, élué par HCl 0,1 M, montre que le phosphate de zirconium permet la réalisation d'un dispositif de mulsion de ^{113m}In, dont les caractéristiques sont intéressantes.

Caractéristiques \ Echangeurs	Dowex 1X8 50-100 mesh	Chelex 100 100-200	Bio-Rex 63 50-100	ZT-1 50-100	ZP-1 50-100	HZO-1 50-100
Lavage préliminaire et solution ^{113}Sn (molarité HCl)	1,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Solution éluante Molarité	HCl 5-7	HCl 0,5	HCl 1,1	HCl+KCl 0,1 + 0,9	HCl+KCl 0,1 + 0,9	HCl 0,1
V_{In} (cm^3)	2,0 - 2,5	2,0	2,0	< 1	< 1	1,0
Volume de l'effluent (cm^3) Rendement en ^{113m}In (%) Contamination (%)	5 31 6.10^{-2}	3 76 2.10^{-3}	3 58 2.10^{-3}	1 59 0,1	1 44 $1,5.10^{-2}$	3 64 10^{-2}
$P^{o}_{In(III)}$ (cm^3/g) $P^{o}_{Sn(II)}$	20 10^4	~ 1 2.10^3	< 1 3.10^3	< 1 250	< 1 60	< 1 100

TABLEAU XIV - Caractéristiques des générateurs de ^{113m}In

CONCLUSION

Dans le tableau XIV sont rassemblées les caractéristiques des générateurs de ^{113m}In élués fonctionnant dans les conditions optimales de mulsion. Cette récapitulation permet de comparer les efficacités des divers échangeurs, tous les autres paramètres (forme et dimension des générateurs, hauteur de la colonne, débit...) demeurant identiques. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec les résines complexantes ; la résine anionique conduit à un rendement en ^{113m}In relativement faible et présente l'inconvénient de fournir le radioélément en solution HCl concentrée. Parmi les échangeurs minéraux, le phosphate et l'oxyde de zirconium conduisent à de bons résultats. Chaque générateur a été élué plus de 50 fois et aucune altération des propriétés n'a été constatée. En pratique, le choix d'un générateur est dicté par l'utilisation ultérieure de ^{113m}In.

Il convient d'apporter le plus grand soin à la réalisation du dispositif. Un bon rendement et une contamination minimale ne peuvent être atteints que si

- l'activité spécifique de ^{113}Sn est élevée
- le générateur est chargé avec un minimum de solution
- les parois de la colonne ne sont pas contaminées
- un délai suffisant est respecté avant la première élution.

BIBLIOGRAPHIE

[1] W.E. WINSCHE, L.G. STANG et W.D. TUCKER, Nucleonics 8 (1951) n° 3, 14.

[2] L.G. STANG et P. RICHARDS, Nucleonics 22 (1964) n° 1, 46.

[3] M.W. GREENE, R.F. DOERING et M. HILLMAN, Isotopes and Radiation Technology 1 (1963) n° 2, 152.

[4] M. BRUCER, Isotopes and Radiation Technology 3 (1965) n° 1, 1.

[5] W.D. TUCKER, R.F. DOERING, M.W. GREENE et L.G. STANG, Rapport BNL-4940 (1960).

[6] R. MÜNZE, Kernenergie 3 (1960) 518.

[7] J.J. PINAJIAN, Int. J. appl. Radiat. Isotopes 18 (1967) 665.

[8] P. RICHARDS, Rapport BNL-9601 (1965).

[9] J.F. ALLEN, Int. J. appl. Radiat. Isotopes 16 (1965) 332.

[10] J.J. PINAJIAN, Int. J. appl. Radiat. Isotopes 17 (1966) 664.

[11] P. RICHARDS, J. BARANOSKY et M. GREENE, Rapport BNL-799 (1964).

[12] J.F. ALLEN et J.J. PINAJIAN, Int. J. appl. Radiat. Isotopes 16 (1965) 319.

[13] R.F. DOERING, W.D. TUCKER et L.G. STANG, J. nucl. Med. 4 (1963) 54.

[14] S. MISUMI et TAKETATSU, J. inorg. nucl. Chem. 20 (1961) 127.

[15] J. KOHL, Nucleonics 14 (1956) n° 12, 70.

[16] R.L. NEWACHECK, L.J. BEAUFAIT et E.E. ANDERSON, Nucleonics 15 (1957) n° 5, 122.

[17] R.L. HAYES et W.R. BUTLER, J. chem. Educ. 37 (1960) 590.

[18] J. BASTIAN et K.H. LIESER, Radiochimica Acta 6 (1966) 216.

[19] A.J. WEISS et M. HILLMAN, Rapport BNL-6887 (1963).

[20] A.J. WEISS et M. HILLMAN, Int. J. appl. Radiat. Isotopes 14 (1963) 628.

[21] M.W. GREENE et W.D. TUCKER, Int. J. appl. Radiat. Isotopes 12 (1961) 62.

[22] M.W. GREENE et M. HILLMAN, Int. J. appl. Radiat. Isotopes 18 (1967) 540.

[23] R.F. DOERING, W.D. TUCKER et L.G. STANG, J. chem. Med. 4 (1963) 54.

[24] H.H. KRAMER et H.S. STERN, J. nucl. Med. 7 (1966) 365.

[25] H.S. STERN, D.A. GOODWIN, U. SCHEFFEL, H.H. WAGNER et H.H. KRAMER, Nucleonics 25 (1967) n° 2, 62.

[26] R. MAASS, J. ALVAREZ et C. ARRIAGA, Int. J. appl. Radiat. Isotopes 18 (1967) 653.

[27] D.A. GOODWIN, H.S. STERN et H.N. WAGNER, Nucleonics 24 (1966) n° 11, 65.

[28] H.S. STERN, D.A. GOODWIN, H.N. WAGNER et H.H. KRAMER, Nucleonics 24 (1966) n° 10, 57.

[29] D'après HISADO KIN-ICHI et MISHIMA TSUTOMU, Radioisotopes (Tokyo) 16 (1967) 377.

[30] V.D. NEFEDOV, G.P. LEPNEV, E.N. SINOTOVA et M.A. TOROPOVA, Zh. fiz. Khim. 31 (1957) 353.

[31] V.N. RYBAKOV et I.I. STRONSKIJ, Kernenergie 2 (1959) 1148.

[32] W.J. MAYER et R.L. ANDERSON, Ind. Engng. Chem. 52 (1960) 993.

[33] J.H. GILLETTE, Review of Radioisotopes Program 1964 ORNL-3802 (1965) p. 18.

[34] F.P. CASTRONOVO, H.S. STERN et D.A. GOODWIN, Nucleonics 25 (1967) n° 2, 64.

[35] G. SUBRAMANIAN et J.G. McAFEE, Int. J. appl. Radiat. Isotopes 18 (1967) 215.

[36] C.M. LEDERER, J.M. HOLLANDER et I. PERLMAN, Table of isotopes (6e éd.) John Wiley New York (1967)

[37] J.M. CORK, A.E. STODDARD, C.E. BRANYAN, W.J. CHILDS, D.W. MARTIN et J.M. LEBLANC, Phys. Rev. 84 (1951) 596.

[38] C. MANDUCHI, G. NARDELLI, M.T. RUSSO-MANDUCHI et G. ZANNONI, Nuov. Cim. 31 (1964) 1380.

[39] H.E. BOSCH, M.C. SIMON, E. SZICHMAN, L. GATTO et S.M. ABECASIS, Phys. Rev. 159 (1967) 1029.

[40] R.K. GIRGIS et R. VAN LIESHOUT, Physica 24 (1958) 672.

[41] H. OKAMURA, M. OGAWA et A. MITO, J. inorg. nucl. Chem. 29 (1967) 1185.

[42] S. WEXLER in "Actions chimiques et biologiques des radiations", Collection dirigée par M. HAÏSSINSKY, Masson, Paris (1965), 8e série, p. 180.

[43] P.T. BARRET, Proc. Royal Soc. London 218 A (1953) 104.

[44] G.J. GOLDSMITH et E. BLEULER, J. phys. coll. Chem. 54 (1950) 717.

[45] E. MERZ et H.J. RIEDEL, Chemical Effects of Nuclear Transformations AIEA Vienne (1965) vol. II p. 179.

[46] M.B. ROBIN et P. DAY, Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, Academic Press, New York (1967) vol. 10 p. 369.

[47] D.M. BROWN et F.S. DAINTON, Trans. Faraday Soc. 62 (1966) 1139.

[48] M. POURBAIX, Atlas d'équilibres électrochimiques à 25 °C, Gauthiers-Villars Paris (1963) p. 437.

[49] J.B. HEADRIDGE et D. PLETCHER, Inorg. Nucl. Chem. Letters 3 (1967) 475.

[50] D.N. SUNDERMAN, Thèse, University of Michigan, février 1956 ; rapport AECU-3159.

[51] D.N. SUNDERMAN, I.B. ACKERMANN et W.W. MEINKE, Anal. Chem. 31 (1959) 40.

[52] B. TREMILLON, Les Séparations par les résines échangeuses d'ions, Gauthiers-Villars, Paris (1965) p. 215.

[53] F. HELFFERICH, Ion Exchange, Mac Graw-Hill, New York (1962) p. 421.

[54] E. GLUECKAUF, Ion Exchange and Its Applications, Society of Chemical Industry, London (1955) p. 34.

[55] F.W.E. STRELOW, Anal. Chem. 32 (1960) 1185.

[56] J. KORKISCH et S.S. AHLUWALIA, Talanta 14 (1967) 155.

[57] J. KORKISCH, F. FEIK et S.S. AHLUWALIA, Talanta 14 (1967) 1069.

[58] F. NELSON, T. MURASE et K.A. KRAUS, J. Chromatog. 13 (1964) 503.

[59] F. NELSON et D.C. MICHELSON, J. Chromatog. 25 (1966) 414.

[60] H. IRVING et G.T. WOODS, J. chem. Soc. (1963) 939.

[61] K.A. KRAUS, D.C. MICHELSON et F. NELSON, J. amer. chem. Soc. 81 (1959) 3204.

[62] F. NELSON, R.M. RUSH et K.A. KRAUS, J. amer. chem. Soc. 82 (1960) 339.

[63] R. BERTRAND, Thèse 3e cycle, Strasbourg (1962).

[64] Stability constants of Metal-Ion Complexes, Special Publication N° 17, The Chemical Society, Londres (1964), p. 294.

[65] Y. MARCUS, Metal Chloride Complexes studied by Ion Exchange and Solvent Extraction Methods, Israel Atomic Energy Commission, IA-1087, (1966).

[66] C.K. JOERGENSEN, Inorganic Complexes, Academic Press, 1963.

[67] K.A. KRAUS, F. NELSON et G.W. SMITH, J. phys. Chem. 58 (1954) 1

[68] D. JENTZSCH et L. FROTSCHER, Z. anal. Chem. 144 (1955) 17.

[69] S. AHRLAND, J. CHATT, N.R. DAVIES et A.A. WILLIAMS, J. chem. Soc. (1958) 264 et 276.

[70] G.P. HAIGHT, Halogen Chemistry, Academic Press, 1967, vol. 2 p. 351

[71] D. MAYDAN et Y. MARCUS, J. phys. Chem. 67 (1963) 987.

[72] L.A. WOODWARD et M.J. TAYLOR, J. chem. Soc. (1960) 4473.

[73] H. IRVING et D. LEWIS, Ark. Kemi 28 (1968) 131.

[74] L.G. SILLEN, Quart. Rev. 13 (1959) 146.

[75] V.I. ALTYNOV et B.V. PTITSYN, Zh. Neorg. Khim. 7 (1962) 2103.

[76] V.I. BARABANOVSKIJ, G.M. GORODINSKIJ, L.M. KRIZANSKIJ, B.I. ROGOZEF et S.B. TOMILOV, Radiokhymia 8 (1966) 384.

[77] B. CHU, D.C. WHITNEY et R.M. DIAMOND, J. inorg. nucl. Chem. 24 (1962) 1405.

[78] J.H.H.G. VAN WILLIGEN et R.C. SCHONEBAUM, Rec. trav. chim. Pays-Bas, 85 (1966) 35.

[79] A. SCHWARTZ, Thèse 1962, réf. citée par G. SCHMUCKLER, Talanta 12 (1965) 281.

[80] B. ROSSET, Bull. Int. Sc. Tech., CEA, 85 (1964) 13.

[81] C.B. AMPHLETT, Second United Nations Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy, Genève, (1958), C-9 p. 271.

[82] C.B. AMPHLETT, Inorganic Ion Exchangers, Elsevier Publishing Company, Amsterdam (1964).

[83] W.J. MAECK, M.E. KUSSY et J.E. REIN, Anal. Chem. 35 (1963) 2086.

[84] K.A. KRAUS, H.O. PHILLIPS, T.A. CARLSON et J.S. JOHNSON, Proc. Second. Int. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Genève, 28 (1958) 3.

[85] C.B. AMPHLETT, L.A. McDONALD et M.J. REDMAN, J. inorg. nucl. Chem. 6 (1958) 236.

[86] G.H. NANCOLLAS et R. PATERSON, J. inorg. nucl. Chem. 22 (1961) 259.

[87] S.J. HARVIE et G.H. NANCOLLAS, J. inorg. nucl. Chem. 30 (1967) 273.

[88] I.E. STARIK, Grundlagen der Radiochemie, Akademie-Verlag, Berlin (1963).

[89] D. REICHENBERG in "Ion Exchange", J.A. MARINSKY, Marcel Dekker, New York (1966) vol. 1, p. 227.

[90] R.M. DIAMOND et D.C. WHITNEY, ibid, p. 277.

[91] C.B. AMPHLETT et L.A. McDONALD, Proc. Chem. Soc. (1962) 276.

[92] L. BAETSLE et D. HUYS, J. inorg. nucl. Chem. 21 (1961) 133.

Propositions données par la Faculté
ou, éventuellement, seconde Thèse :

"Séparations radiochimiques par échange amalgamique"

Strasbourg, le 18 juin 1968
Le Président du Jury,

signé : J. BYE

VU et permis d'imprimer

Strasbourg, le 18 juin 1968

Le Doyen,

signé :

J.H. VIVIEN